

Vergleich der Magnetisierungen von Holmium und Eisen
in den kubischen Laves Phasen LuFe_2 und HoFe_2 , bestimmt
durch Magnetometermessungen und Beugung
spinpolarisierter Neutronen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Axel R. Gregory
aus Oberursel/Ts.

Frankfurt am Main

1981

Vergleich der Magnetisierungen von Holmium und Eisen
in den kubischen Laves Phasen LuFe_2 und HoFe_2 , bestimmt
durch Magnetometermessungen und Beugung
spinpolarisierter Neutronen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim
Fachbereich Physik
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Axel R. Gregory
aus Oberursel/Ts.

Frankfurt am Main

1981

Vergleichen der verschiedenen von ...
in den folgenden ...
durch ...

...
...
...

...
...
...
...



...
...
...

...
...

Kapitel 1: Vorkurs

Kapitel 2: Mathematische Beweismethoden

2.1	Die Aussagenlogik und die Aussagenlogik der Aussagen	2-1
2.1.1	Definitionen der Aussagenlogik	2-1
2.1.2	Wahrheitstafeln	2-1
2.1.3	Logische Äquivalenzen	2-2
2.1.4	Logische Implikation	2-2
2.1.5	Quantifikation der Aussagenlogik	2-3
2.1.6	Quantifikation der Aussagenlogik	2-3
2.1.7	Quantifikation der Aussagenlogik	2-3
2.2	Die Mengenlehre	2-4
2.2.1	Definitionen der Mengenlehre	2-4
2.2.2	Mengenoperationen	2-4
2.2.3	Mengenrelationen	2-4

Kapitel 3: Lineare Algebra

3.1	Vektoren	3-1
3.1.1	Definitionen	3-1
3.1.2	Rechenregeln	3-1
3.2	Matrizen	3-2
3.2.1	Definitionen	3-2
3.2.2	Rechenregeln	3-2
3.2.3	Lineare Abbildungen	3-2
3.3	Lineare Gleichungssysteme	3-3
3.3.1	Definitionen	3-3
3.3.2	Rechenregeln	3-3
3.3.3	Lineare Abbildungen	3-3
3.4	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.1	Definitionen	3-4
3.4.2	Rechenregeln	3-4
3.4.3	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.4	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.5	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.6	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.7	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.8	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.9	Lineare Abbildungen	3-4
3.4.10	Lineare Abbildungen	3-4

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

Kapitel 4

4.1	Mathematische Beweismethoden	4-1
4.1.1	Definitionen	4-1
4.1.2	Rechenregeln	4-1
4.1.3	Lineare Abbildungen	4-1
4.1.4	Lineare Abbildungen	4-1
4.2	Mathematische Beweismethoden	4-2
4.2.1	Definitionen	4-2
4.2.2	Rechenregeln	4-2
4.2.3	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.4	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.5	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.6	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.7	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.8	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.9	Lineare Abbildungen	4-2
4.2.10	Lineare Abbildungen	4-2

Dekan: Prof. Dr. R. Dreizler
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. H. Fueß
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. W. Martienssen
Tag der mündlichen Prüfung: 23. Dezember 1981

INHALTSVERZEICHNIS

Kapitel 1 EINLEITUNG

Kapitel 2 EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN

2.1	Die Wechselwirkung von Neutronen mit Atomen in Festkörpern	2- 1
2.1.1	Definition der Streuquerschnitte	2- 3
2.1.2	Nukleare Streuung	2- 4
2.1.3	Magnetische Streuung	2- 5
2.1.4	Polarisierte Neutronen	2- 8
2.1.5	Einschränkung für die Anwendung polarisierter Neutronen	2- 9
2.1.6	Magnetische Strukturamplituden und Formfaktoren	2-10
2.1.7	Interpretation experimenteller Formfaktoren	2-11
2.2	Die Laves Phasen $SE-M_2$	2-14
2.2.1	Struktur der Laves Phasen $SE-M_2$	2-14
2.2.2	Reflexgruppen der Laves Phasen	2-17
2.2.3	Magnetische Ordnung der $SE-Fe$ Verbindungen	2-19

Kapitel 3 EXPERIMENTELLES

3.1	Probenpräparation	3- 1
3.1.1	Kristallzüchtmethode	3- 2
3.1.2	Präparation der Einkristallproben	3- 4
3.2	Messungen der Magnetisierungskurven von $HoFe_2$ und $LuFe_2$	3- 5
3.2.1	Das Extraktionsmagnetometer	3- 5
3.2.2	Magnetisierungskurven von $LuFe_2$	3- 6
3.2.3	Magnetisierungskurven von $HoFe_2$	3- 7
3.3	Messungen mit polarisierten Neutronen	3-10
3.3.1	Das Diffraktometer D5	3-10
3.3.2	Messzyklus für einen Reflex am D5	3-12
3.3.3	Messergebnisse von $LuFe_2$	3-13
3.3.4	Messergebnisse von $HoFe_2$	3-14
3.4	Korrektur der Messdaten	3-14
3.4.1	Instrumentelle Einflüsse	3-15
3.4.2	Kristallabhängige Einflüsse	3-17
3.4.3	Extinktion	3-17
3.4.4	Mosaikmodell der Extinktion	3-18
3.4.5	Extinktion bei polarisierten Neutronen	3-19
3.4.6	Bestimmung der Extinktionsparameter aus den gemessenen R-Werten	3-20
3.4.7	Korrigierte Strukturamplituden	3-26

Kapitel 4 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.1	Magnetismus von 3d und 4f Metallen	4- 1
4.1.1	Übergangsmetalle	4- 1
4.1.2	3d - Bänder	4- 2
4.1.3	Seltene Erden	4- 5
4.1.4	Magnetische Ordnung in 3d - 4f Legierungen	4- 7
4.2	Theoretische Formfaktoren	4- 8
4.2.1	Die Tensoroperator Methode	4- 9
4.3	Kristallfeld- und Molekularfeldmodelle	4-12
4.3.1	Das Molekularfeldmodell	4-13

Kapitel 5 AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

5.1	Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen	5- 1
5.2	Ergebnisse der Experimente mit polarisierten Neutronen: $LuFe_2$	5- 7
5.2.1	Ableitung der theoretischen Formfaktoren von Eisen	5- 7
5.2.2	Aufspaltung der 3d-Niveaus durch die Punktsymmetrie $3m$	5- 7
5.2.3	Spin-Formfaktoren der verschiedenen Energieniveaus	5- 9
5.2.4	Magnetische Strukturamplituden	5-11
5.2.5	Berechnung der Parameter für $B // [0\ 0\ 1]$	5-12
5.2.6	Berechnung der Parameter für $B // [1\ 1\ 0]$	5-15



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550813_0045

5.3	Ergebnisse der Experimente mit polarisierten Neutronen: HoFe_2	5-19
5.3.1	Separation der Eisen- und Holmiumstrukturamplituden	5-19
5.3.2	Korrektur für Kernspinpolarisation	5-20
5.3.3	Ho^{3+} -Formfaktoren	5-22
5.3.4	Berechnung der Koeffizienten der Ho^{3+} -Wellenfunktion	5-24

Kapitel 6 DISKUSSION

6.1	Das Verhalten von Eisen in den SE-Fe_2 Verbindungen	6- 1
6.1.1	d-Magnetismus in LuFe_2	6- 1
6.1.2	Unterschiede der magnetischen Momente	6- 2
6.1.3	Magnetisierungsdichte von LuFe_2	6- 3
6.1.4	Anisotropie der Magnetisierungsverteilung	6- 6
6.2	Magnetische Eigenschaften von HoFe_2	6- 9
6.2.1	Magnetisierungsdichte in HoFe_2	6- 9
6.2.2	Eisenmagnetisierung in HoFe_2	6-11
6.3	Das Verhalten von Holmium in HoFe_2 und anderen Ho-M_2 Verbindungen	6-11
6.3.1	Vergleich der Kristall- und Molekularfeldparameter mit anderen SE-M_2	6-11
6.3.2	Vergleich der Wellenfunktionen von Ho^{3+}	6-12

Kapitel 7 ZUSAMMENFASSUNG

Anhang A KORREKTURTERME IN DER BERECHNUNG DER R-WERTE

A.0.1	Streubeitrag der halben Wellenlänge	A- 2
A.0.2	Berechnung des Strukturamplitudenverhältnisses FM/FN	A- 2
A.1	Extinktion	A- 3
A.1.1	Entwicklung der Extinktionskorrektur bis zur 1. Ordnung	A- 4

Anhang B FORMFAKTOREN VON Fe^{2+} IN LAVES PHASEN SeFe_2

B.1	Formeln zur Berechnung der Winkel Θ und Φ	B- 4
-----	---	------

Literaturverzeichnis	C- 1
----------------------	------

Danksagung	C- 5
------------	------

Lebenslauf	C- 7
------------	------

Kapitel 1

EINLEITUNG

Die magnetischen Eigenschaften der Seltenen Erden werden seit geraumer Zeit intensiv untersucht. Dabei standen vor allem einfache Verbindungen (z.B. SE_2O_3) und gemischte Oxide (Perovskite) im Vordergrund. Durch die Darstellung hochreiner Seltener Erdmetalle und -verbindungen hat das Interesse an den physikalischen Eigenschaften von Legierungen in den letzten Jahren sehr zugenommen. Die Seltenen Erden sind sich in ihren chemischen Eigenschaften wegen der gleichbleibenden Elektronenkonfiguration der äusseren Schalen $5s^2 6s^1$ sehr ähnlich, die physikalischen Eigenschaften dagegen verändern sich mit der unterschiedlichen Besetzung der 4f-Schale in markanter Weise. Die unkompensierten Momente der Spin- und Bahndrehimpulse sind Ursache für paramagnetisches Verhalten und bei genügend tiefer Temperatur rufen sie die verschiedenartigsten magnetischen Ordnungen hervor. Bis auf wenige Ausnahmen liegen die Seltenen Erden in Verbindungen als dreiwertige Ionen vor, bei denen sich durch Russel-Saunders Kopplung für den Grundzustand ein Multiplett mit der guten Quantenzahl J einstellt. Da der erste angeregte Zustand bis auf Samarium und Europium bei Energien weit oberhalb der thermischen Energie von Zimmertemperatur liegt, können die SE-Ionen durch den Grundzustand mit maximalen J_z beschrieben werden. Man erwartet deshalb, dass sie sich wie lokalisierte Momente mit den effektiven Grundzustandsmomenten $g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ verhalten.

Der stark lokalisierte Charakter der 4f-Elektronen verhindert die Überlappung ihrer Wellenfunktionen mit benachbarten Ionen. Magnetische Ordnungen treten deshalb nur durch indirekten Austausch über Leitungselektronen auf. Im Wechselspiel zwischen Spin- und Bahnmomenten der 4f- und Leitungselektronen, sowie des Kristallfeldes, das eine Aufspaltung des Grundmultipletts bewirkt, entstehen bei reinen SE-Metallen magnetische Ordnungen vom einfachen Ferromagneten bis zu inkommensurablen Schraubenspinstrukturen (Mackintosh, 1977; McEwen, 1979; Sinha, 1979).

In intermetallischen Verbindungen mit Seltenen Erden treten Wechselwirkungen mit den Legierungspartnern hinzu, die zu neuem, von den Ausgangskomponenten vollkommen unterschiedlichem, Verhalten führen. Als Beispiel seien die SE-Co Verbindungen genannt, die die höchsten bisher festgestellten Anisotropieenergien haben und in der Technik als 'Superpermanentmagnete'

Verwendung finden. Der heutige Kenntnisstand über die Seltenen Erden ist im Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths (Gschneidner und Eyring, 1979) ausführlich dargelegt und gibt eine gute Übersicht der Literatur.

Im Gegensatz zu den Seltenen Erden, in denen die abgeschirmten - lokalisierten - 4f-Elektronen die magnetischen Eigenschaften bestimmen, sind bei den Übergangselementen die zum Leitungsband zählenden 3d-Elektronen für das magnetische Verhalten ausschlaggebend. Sie unterliegen in starkem Masse dem elektrostatischen Feld der sie umgebenden Ionen, das ihren Bahndrehimpuls auslöscht. Sie zeigen deshalb, abgesehen von einer schwachen Spin-Bahn Kopplung aus höheren Zuständen, reinen Spinmagnetismus.

Mit den klassischen Methoden der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen können lokale Magnetisierungen nicht untersucht werden. Ihr integrierender Charakter verhindert eine orts aufgelöste Analyse. Eine empfindliche Messmethode, mit der sich die räumliche Magnetisierungsverteilung ermitteln lässt, bietet die Neutronenstreuung. In Streuexperimenten kann die magnetische Wechselwirkung des Neutronenspins mit den Dipolmomenten in Festkörpern ausgenutzt werden. Hierbei liefert vor allem der Einsatz polarisierter Neutronenstrahlen eine hohe Nachweisempfindlichkeit magnetischer Dichteverteilungen. Durch den Bau von Forschungsreaktoren mit hohen Neutronenflüssen hat diese Analysenmethode seit etwa 1960 eine breite Anwendung gefunden.

Eine Untersuchung des gegenseitigen Einflusses von 4f- und 3d-Momenten lässt sich am leichtesten an Proben mit einheitlicher kristallographischer Struktur durchführen. Aus der grossen Zahl an intermetallischen Verbindungen, die die Seltenen Erden innerhalb ihrer Reihe und mit anderen Metallen leicht eingehen, ragt die Gruppe der Verbindungen $SE-M_2$ heraus. Sie kristallisieren in der hochsymmetrischen Struktur der Laves Phasen ($MgCu_2$), von der die kubische Konfiguration durch ihren einfachen Aufbau besonders gut für Streuexperimente geeignet ist. Magnetisierungsdichten sind bisher an verschiedenen Einkristallen von $SECo_2$, $SENi_2$ und $SEAl_2$ untersucht worden. Bei den Kobaltverbindungen beobachtet man eine starke Abhängigkeit der magnetischen Anisotropie sowie eine Variation des Momentes von Kobalt bei Legierungen mit verschiedenen Seltenen Erden (Givord, 1976). In den Laves Phasen $SENi_2$ ist Nickel unmagnetisch, jedoch findet man in den geordneten Phasen Sättigungsmomente der Seltenen Erden, die unter den Werten der freien SE-Ionen liegen (Slanicka, Taylor, Primavesi 1971; Givord, Givord, Gignoux, Koehler, Moon 1976). Mit den Laves Phasen $SEAl_2$ wurden die Magnetisierungen der Seltenen Erden in gleicher kristallographischer jedoch nichtmagnetischer Umgebung untersucht (Boucherle, 1978). In einer Analyse der magnetischen Strukturamplituden konnten eine lokalisierte Magnetisierung der 4f-Elektronen und eine delokalisierte, hervorgerufen durch Polarisierung der

Leitungselektronen, auf den SE-Plätzen nachgewiesen werden.

Zu der Reihe der SE-3d Laves Phasen gehören die Verbindungen SEFe_2 , die mit anderen experimentellen Methoden vielfach untersucht wurden (Kirchmayr und Poldy, 1979). Als Besonderheit dieser Substanzgruppe sei auf ihre Magnetostraktionswerte, die höchsten, die bisher gefunden wurden, hingewiesen (Clark, 1979). Im Gegensatz zu den vorher besprochenen SE-3d Laves Phasen überlagern sich hier die magnetischen Momente der 4f-Elemente mit dem - für 3d-Elemente - grossen magnetischen Moment des schwachen Ferromagneten Eisen. Es stellt sich die Frage, ob die magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen mit den klassischen Modellen von reinem 4f- und 3d-Magnetismus beschrieben werden können. Wir haben deshalb in dieser Arbeit versucht, aus Streuexperimenten mit spinpolarisierten Neutronen Informationen über die atomaren Magnetisierungen zu erhalten und mit den klassischen Modellen zu interpretieren. Um eindeutige Aussagen zu gewinnen, ist es sinnvoll, Legierungen zu untersuchen, in denen die Seltenen Erd-Komponenten entweder nichtmagnetisch sind oder ein grosses Moment aufweisen. Aus praktischen Erwägungen haben wir dazu die Verbindungen LuFe_2 und HoFe_2 ausgewählt. Mit dem unmagnetischen Lutetium als Legierungspartner können wir den Magnetismus von Eisen in der kristallographischen Umgebung der Laves Phasen untersuchen, Holmium stellt mit seinem grossen Moment einen idealen magnetischen Streuer dar, der in der ferrimagnetisch geordneten Struktur zu guten Streuintensitäten führt.

Kapitel 2

EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN

In diesem Kapitel geben wir einen Überblick über die verwendete Messmethode der Streuung mit spinpolarisierten Neutronen. Anschliessend folgt die Beschreibung der Kristallstruktur der Laves Phasen und ihrer besonderen Streueigenschaften.

2.1 Die Wechselwirkung von Neutronen mit Atomen in Festkörpern

Die elektrisch neutralen Neutronen sind neben den Protonen die Grundbausteine der Atomkerne. Freie Neutronen mit hoher Flussdichte werden durch Kernspaltung in Reaktoren, oder durch Spallation in Beschleunigern erzeugt. Ihre Wellenlängen sind für Beugungsexperimente viel zu klein. Deshalb müssen sie durch Moderatoren auf Wellenlängen im Bereich von $0.5 - 15 \text{ \AA}$ abgebremst werden. In diesem Bereich liegen auch die Atomabstände in Festkörpern (etwa $1.0 - 2.0 \text{ \AA}$). Sie sind daher eine ausgezeichnete Sonde zur Strukturbestimmung durch elastische Beugung. Zum Moderieren eignen sich u. a. schweres Wasser, Wasserstoff oder Graphit, in denen die Neutronen durch inelastische Streuung ihre Energie vermindern. Befindet sich ein Moderator auf Raumtemperatur, so erhält man ein Wellenlängenspektrum der Neutronen zwischen $0.9 - 2.0 \text{ \AA}$, die man allgemein als 'thermische' Neutronen klassifiziert. Mittels einer 'heissen Quelle' - einem Graphitblock mit einer Temperatur von $T = 1700-2000 \text{ K}$ verschiebt sich das Spektrum zu kürzeren Wellenlängen ($0.4 - 0.9 \text{ \AA}$), mit einer 'kalten Quelle' - flüssiger Wasserstoff ($T = 20 \text{ K}$) - zu längeren ($4 - 15 \text{ \AA}$) hin. Am Hochflussreaktor des Instituts Laue-Langevin (ILL) in Grenoble stehen drei solcher Wellenlängenbereiche für Neutronenstreuexperimente zur Verfügung (Figur 2-1). Einige physikalische Eigenschaften der Neutronen sind mit denen von Röntgenstrahlen in Tabelle 2-1 verglichen.

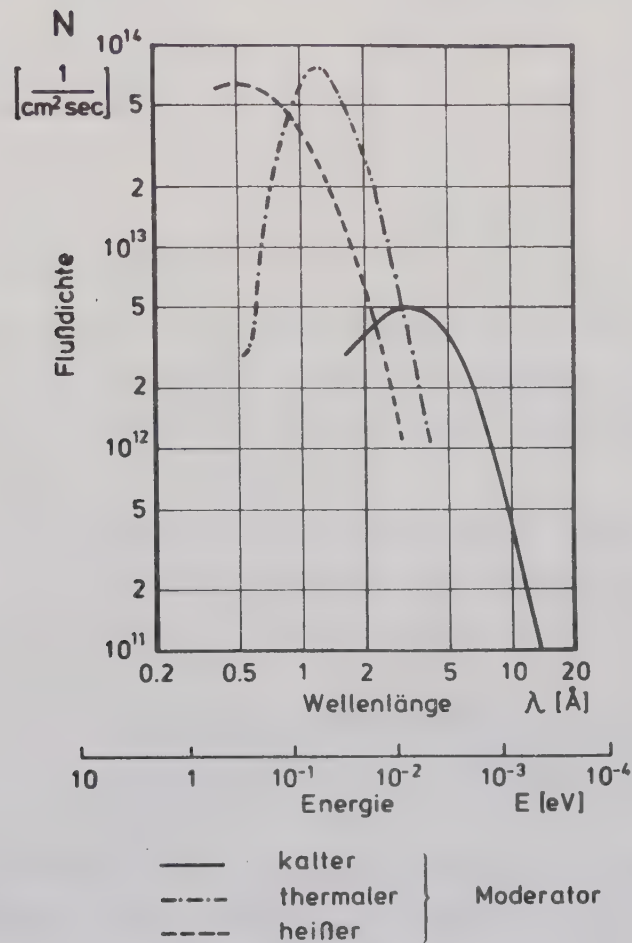
Neutronen werden an Atomen durch Nukleon - Nukleon Wechselwirkung sowie über ihr magnetisches Moment an Spin- und Bahndipolmomenten von Elektronen gestreut. Da sie keine Ladung besitzen, erleiden sie keine Coulombstreuung. Sie werden bei Wechselwirkung mit Festkörpern elastisch und inelastisch gestreut. Der Energiebereich thermischer Neutronen entspricht den Gitterschwingungen in Festkörpern und es ergeben sich eine Vielzahl von Anwendungen für inelastische Neutronenstreuexperimente in der Strukturanalyse von Festkörpern, Flüssigkeiten, Polymeren oder Makromolekülen. Wir werden im Rahmen dieser Arbeit aber nur auf

elastische Streuprozesse eingehen und deren Grundlagen erläutern.

Die elastische Streuung von Neutronen an Atomen erfolgt über drei Prozesse:

- a. Streuung an den Atomkernen
- b. magnetische Streuung am geordneten Kernspin
- c. magnetische Streuung an ungepaarten Elektronen magnetischer Ionen oder Atome.

Zusammenfassende Darstellungen der Neutronenstreuung in ihrer Anwendung auf die Festkörperforschung finden sich z.B. bei Bacon (1975) oder Fuess (1979).



Figur 2-1:
Flussdichten der 3 unterschiedlich moderierten Neutronenquellen aufgetragen gegen die Wellenlänge bzw. Energie, die am Reaktor des Instituts Laue-Langevin für Beugungsexperimente zur Verfügung stehen.

Tabelle 2-1:

Eigenschaften von Röntgenstrahlen und Neutronen

Masse (m_N) = $1.675 \times 10^{-24} \text{ g} = 1838.7 m_e$ Ladung = keine Spin (s) = $+1/2$ Magnetisches Moment $j = -1.913 \text{ e}\hbar/(4\pi m_N c)$ $= -1.913 \mu_N$		
	Röntgen- strahlen:	Neutronen:
Energie (E)	$\hbar\omega = \hbar c/\lambda$ $= 1.439 \times 10^7/\lambda \quad [\text{K}]$	$p^2/2m_N = \hbar^2/2m_N \lambda^2$ $= 0.949 \times 10^3/\lambda^2 \quad [\text{K}]$
kt E ($T=100\text{K}$; $\lambda=1.5 \text{ \AA}$)	1.04×10^{-5}	2.37×10^{-1}
Wechselwirkung	elektromagn.	über Kerne, magnetisch
Wellenlängen- bereiche	diskret $0.5\text{-}2.28 \text{ \AA}$	kontinuierlich $0.5 - 20 \text{ \AA}$
Streuquerschnitt pro Atom	100 barn	1 barn

2.1.1 Definition der Streuquerschnitte

Die genannten Streuprozesse sind in der Literatur ausführlich behandelt (z. B. Marshall u. Lovesey, 1971; Gleichungen aus diesem Buch zitieren wir mit M.L.) und werden hier zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit verwendeten Theorien in den wesentlichen Punkten erläutert.

Bei der Streuung von Neutronen definiert man einen differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$. Er gibt das Verhältnis von pro Zeiteinheit in das Raumelement $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\phi$ gestreuter Neutronen I_Ω und den pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Neutronen N an.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_\Omega}{N d\Omega}$$

(Beschreibung in Polarkoordinaten: Der Nullpunkt befindet sich am Ort des Streuers, die z-Achse ist parallel zur Richtung der einfallenden Neutronen, ϕ gibt den Winkel an, um den die Neutronen aus der Horizontalebene abgelenkt werden, θ gibt den Azimuth an)

In quantenmechanischer Beschreibung ist der Streuquerschnitt ein Mass für die Übergangswahrscheinlichkeit einer ebenen Neutronenwelle, die von dem Wellenvektor $\vec{k}$ unter dem Einfluss des Streupotentials $W(\vec{r},\xi)$ in $\vec{k}'$ gestreut wird (Dawydow, 1967). $\vec{r}$ ist der Ortsvektor des Neutrons, ξ das Koordinatensystem, in dem die Wellenfunktionen des Streuers ausgedrückt sind. In Bornscher Näherung, in der die Streuung als geringe Störung an der einfallenden ebenen Welle angesehen wird, erhält man

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}' | \hat{W} | \vec{k} \rangle|^2$$

mit m = Masse des Neutrons.

Bei inelastischer Streuung unterscheiden sich die Energien des Anfangs- und Endzustandes λ und λ' des Streuers, wobei wegen des Energieerhaltungssatzes

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_\lambda = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} + E_{\lambda'}$$

gilt. Im 'doppelt differentiellen Streuquerschnitt' ist diese Bedingung mitenthalten (M.L. 1.1):

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 |\langle \vec{k}' \lambda' | \hat{W} | \vec{k} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$$

mit

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2)$$

Der vollständige Ausdruck für den Streuquerschnitt berücksichtigt, dass das Neutron den Streuer in verschiedenen Anfangszuständen λ , besetzt mit den Wahrscheinlichkeiten p_λ , antreffen kann und dass der Spinzustand S des Neutrons, besetzt mit der Wahrscheinlichkeit p_S , in den Zustand S' gestreut werden kann

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda S} p_\lambda p_S \sum_{\lambda' S'} |\langle \vec{k}' S' \lambda' | \hat{W} | \vec{k} S \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})$$

In der weiteren Darstellung verzichten wir auf eine Behandlung der inelastischen Streuung, weil alle Streuexperimente elastisch durchgeführt wurden ($\lambda = \lambda'$, und $\vec{k} = \vec{k}'$). Ersetzt man das Wechselwirkungspotential $W(\vec{r})$ durch die Summe von atomaren Streuamplituden $U^{SS'}$ (Moon, Riste, Koehler 1969)

$$W(\vec{r}) = \sum_i \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{r}_i) U^{SS'}$$

mit

$$U_i^{SS'} = \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle S' | V_i(\vec{r}) | S \rangle$$

so drücken die $V_i(\vec{r})$ die verschiedenen am Streuprozess beteiligten Potentiale aus.

2.1.2 Nukleare Streuung

Bis heute ist eine genaue Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen Neutron und Atomkern nicht bekannt. Die isotrope Streuung kann jedoch in der 1. Bornschen Näherung durch ein Potential

$$V(\vec{r}) = \hat{b} \frac{2\pi\hbar^2}{m} (\delta(\vec{r} - \vec{R}))$$

beschrieben werden, in dem der Operator $\hat{b}$ die sogenannte Streulänge darstellt (Schwinger und Teller, 1937). Sie ist ein Mass für das Streuvermögen des Kerns, das sowohl von den Isotopen der Atomsorte abhängt, als auch von der Wechselwirkung zwischen dem Kernspin I und dem Neutronenspin $1/2$, repräsentiert durch den Paulischen Spinoperator $\hat{\sigma}$. Als Produkt nach dem Streuprozess können 2 Spinzustände mit $I \pm 1/2$ entstehen, denen die Eigenwerte b^+ und b^- des Operators $\hat{b}$ entsprechen.

$$\hat{b} = b + \hat{B} \hat{I} \hat{\sigma}$$

$$b = \frac{1}{2I+1} (b^+(I+1) + b^-I)$$

$$B = \frac{1}{2I+1} (b^+ - b^-)$$

Die vom Streuwinkel unabhängige Streulänge kann imaginäre Anteile haben und wird experimentell bestimmt. Ihre Werte finden sich in Tabellen, z. B. in Köster (1977) oder Bacon (1975).

2.1.3 Magnetische Streuung

Bei der magnetischen Streuung wechselwirkt der Neutronenspin $\vec{S}$ mit dem von ungepaarten Elektronen in einem Atom bzw. Ion erzeugten Magnetfeld $\vec{H}(\vec{r})$. Das zugehörige Wechselwirkungspotential lautet:

$$V_M(\vec{r}) = -j \mu_N \vec{S} \cdot \vec{H}(\vec{r}),$$

mit $j = -1.91$, dem g-Faktor des Neutrons, und dem Bohrschen Kernmagneton $\mu_N = \frac{e^2\hbar}{2m_N c}$. $\vec{H}(\vec{r})$ ist das von einem sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegenden Elektron erzeugte Magnetfeld

$$\vec{H}(\vec{r}) = \text{rot} \frac{\vec{\mu}_e \times \vec{R}}{|\vec{R}|^3} + \frac{e}{c} \frac{\vec{v} \times \vec{R}}{|\vec{R}|^3}$$

wobei $\vec{\mu}_e = 2\mu_B \vec{S}$ das Spinnmoment des Elektrons darstellt. $\vec{R}$ gibt den Abstand des Elektrons zum Aufpunkt an. Durch eine Fouriertransformation kann $V_M(\vec{r})$ in $V_M(\vec{\tau})$ überführt werden mit $\vec{\tau} = \vec{k} - \vec{k}'$

$$V_M(\vec{\tau}) = \frac{e^2 j}{m_N c^2} \hat{\sigma} \hat{Q}(\vec{\tau})$$

Im Operator

$$\hat{Q}_1(\vec{\tau}) = \sum_i \exp(i\vec{\tau} \cdot \vec{r}_i) \quad \vec{\tau} \times (\vec{s}_i \times \vec{\tau}) - \frac{1}{\hbar^2 c^2} (\vec{\tau} \times \vec{p}_i)$$

beschreibt der erste Term den Spin- der zweite den Bahnanteil, hervorgerufen von einem Elektron am Ort $\vec{r}$ mit dem Spin $\vec{s}$ und dem Impuls $\vec{p}$ (M.L., Gl. 5.10). Der Vektor $\vec{\tau}$ ist der Einheitsvektor in Richtung $\vec{\tau}$

$$\vec{\tau} = \frac{\vec{\tau}}{\tau}$$

Der Operator $\hat{Q}^\perp(\vec{\tau})$ lässt sich durch den Magnetisierungsdichteoperator $\hat{M}(\vec{r})$ ausdrücken:

$$\hat{Q}(\vec{\tau}) = -\frac{1}{2\mu_B} \int \exp(i\vec{\tau}\vec{r}) [\vec{\tau} \times (\hat{M}(\vec{r}) \times \vec{\tau})] d\vec{r} \quad (\text{M.L. 6.7}),$$

in dem $\hat{M}(\vec{r}) = \hat{M}_S(\vec{r}) + \hat{M}_L(\vec{r})$, die Summe der Spin- und Bahnmagnetisierungsoperatoren ist. Das Zeichen $^\perp$ kann nun leicht verstanden werden, da der Ausdruck $\vec{\tau} \times (\hat{M}(\vec{r}) \times \vec{\tau})$ die Projektion der Magnetisierungsdichte auf die Ebene senkrecht zu $\vec{\tau}$ darstellt. Es zeigt sich, dass die in der Streuamplitude auftretende Fouriertransformierte der Magnetisierungsdichte eine Konsequenz der ersten Bornschen Näherung ist, in der die Streuamplitude als Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials ausgedrückt wird.

Zusammenfassend kann man das Wechselwirkungspotential als

$$V(\vec{\tau}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} (b + B\hat{\sigma} - D\hat{\sigma}\hat{Q}^\perp(\vec{\tau}))$$

mit $D = \frac{ie^2}{2m_Nc^2}$ schreiben.

Unter Anwendung der Spinmatritzen σ ergeben sich für die Streuamplituden $U^{SS'}$:

$$U^{++} = b + B I_z + Q_z^\perp$$

$$U^{+-} = b (I_x + iI_y) - D (Q_x^\perp + iQ_y^\perp)$$

Zur weiteren Berechnung des Streuquerschnitts sind die Matrixelemente

$\langle \lambda | (\sum_i \exp(i\vec{\tau}\vec{r}_i)) U^{SS'} | \lambda \rangle$ zu bestimmen. Dies bereitet für eine allgemeine räumliche Verteilung der Streuzentren grosse Schwierigkeiten, lässt sich aber für eine periodische Struktur wesentlich vereinfachen, wenn zusätzlich noch folgende Einschränkungen getroffen werden:

1. die Struktur ist zentrosymmetrisch
2. die magnetische Struktur ist kollinear
3. der Imaginärteil der Streulänge ist vernachlässigbar

Analog zu den Regeln der Röntgenbeugung (M.L. Kap. 2) ergeben sich Strukturaktoren $\overline{F}(\vec{h})$ mit den reziproken Gittervektoren $\vec{h}$, wobei über alle Zustände eines jeden Atoms in der Einheitszelle und dessen thermischer Bewegung gemittelt wird. Damit lassen sich nun folgende Strukturaktoren definieren:

- a. nuklearer Strukturaktorfaktor

$$F_N(\vec{h}) = \sum_i \overline{b}_i \exp(2\pi i \vec{h} \vec{r}_i) \exp(-W_i)$$

mit $\overline{b}_i$ = Streulänge gemittelt über die natürliche Isotopenverteilung der Atomsorte i und W_i = Temperaturfaktor der betreffenden Atomsorte.

- b. Strukturaktorfaktor des Kernspins

$$\overline{F}_K(\vec{h}) = \sum_i B_i \vec{I}_i f_i \exp(2\pi i \vec{h} \vec{r}_i) \exp(-W_i)$$

Ohne äusseres Magnetfeld kann die Polarisation f_i des Kernspins vernachlässigt werden. Bei angelegten äusseren Feldern und genügend tiefer Temperatur tritt für manche Elemente eine bei Experimenten zu berücksichtigende Kernspinpolarisation auf. Der Übersichtlichkeit wegen unterdrücken wir diesen Beitrag in den weiteren Ableitungen, diskutieren ihn aber in Kapitel 6 (Ergebnisse von HoFe_2).

c. magnetischer Strukturfaktor

$$\overline{\text{FM}}(\vec{h}) = \sum_i \vec{E}_i(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \vec{r}_i) \exp(-W_i)$$

$\vec{E}(\vec{h})$ entspricht der Magnetisierungsdichte im reziproken Raum, entwickelt mit den Wellenfunktionen $|\vec{\Phi}\rangle$ als Basisfunktionen.

$$\vec{E}(\vec{h}) = -D \langle \vec{\Phi} | \hat{Q}^\perp(\vec{h}) | \vec{\Phi} \rangle$$

Liegt das magnetische Moment in einem Raumgebiet, das klein ist gegen $|\vec{h}|$, d.h. dass das Neutron bei einem Streuprozess das ganze Moment 'sieht', kann $\overline{\text{FM}}(\vec{h})$ mittels des magnetischen Moments $\vec{\mu}_i$ und des dazugehörigen Formfaktors $f_i(\vec{h})$ ausgedrückt werden:

$$\overline{\text{FM}}(\vec{h}) = \vec{\mu}_i f_i(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \vec{r}_i) \exp(-W_i)$$

Der magnetische Formfaktor beschreibt hier analog zum Formfaktor der Röntgenstreuung die Interferenz der Neutronenwelle mit den streuenden 'magnetischen' Elektronen. Die Projektion senkrecht zu $\vec{h}$ ergibt sich dann wieder als

$$\overline{\text{FM}}^\perp(\vec{h}) = \vec{h} \times (\overline{\text{FM}}(\vec{h}) \times \vec{h})$$

und

$$\vec{E}(\vec{h}) = \vec{h} \times (\vec{\mu} f(\vec{h}) \times \vec{h}).$$

Die Streuquerschnitte können durch die verschiedenen Strukturfaktoren FN , $\overline{\text{FK}}$ und $\overline{\text{FM}}$ ausgedrückt werden:

$$\frac{d\sigma^{++}}{d\Omega} = (\text{FN} + \overline{\text{FM}}_z^\perp + \overline{\text{FK}}_z)^2$$

$$\frac{d\sigma^{+-}}{d\Omega} = (\overline{\text{FK}}_x + \overline{\text{FM}}_x^\perp)^2 + (\overline{\text{FK}}_y + \overline{\text{FM}}_y^\perp)^2.$$

Bei der Ableitung dieser Formeln sind Vereinfachungen in Bezug auf experimentell bedingte nichtideale Voraussetzungen gemacht worden, die bei der Auswertung experimenteller Daten berücksichtigt werden müssen.

2.1.4 Polarisierte Neutronen

Die Möglichkeit, spinpolarisierte Neutronenbündel erzeugen zu können (siehe Kap. 3.2.1), ergibt eine sehr empfindliche Nachweismethode für magnetische Momente, die im Folgenden erläutert wird.

Für einen unpolarisierten Neutronenstrahl ist die abgebeugte Intensität $I(\vec{h})$ eines Braggreflexes proportional zu $FN(\vec{h})^2 + \vec{FM}^\perp(\vec{h})^2$. Der Polarisationsgrad $\vec{P}$ für einen Neutronenstrahl wird als

$$\vec{P} = \frac{n^+ - n^-}{n^+ + n^-} \quad \vec{p} \text{ definiert.}$$

n^+ und n^- bezeichnen die Wahrscheinlichkeiten, ein Neutron in Bezug auf die Quantisierungsachse ($\vec{p} \parallel z$) mit positivem oder negativem Spin anzutreffen. Damit ergibt sich für die abgebeugte Intensität eines Reflexes

$$I(\vec{h}) = FN(\vec{h})^2 + 2\vec{P}FN(\vec{h}) \vec{FM}^\perp(\vec{h}) + \vec{FM}^\perp(\vec{h})^2,$$

bei dem aus der P -Abhängigkeit des Termes $FN(\vec{h}) \vec{FM}^\perp(\vec{h})$ eine besondere Anwendung folgt:

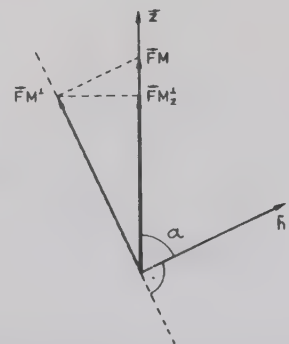
Nehmen wir zwei vollständig polarisierte Neutronenstrahlen mit $\vec{P} = \pm 1$ ($p=1$, $p'=-1$) und bilden den Quotienten der am gleichen Ort gemessenen Intensitäten I^+ und I^- , erhalten wir das Intensitätsverhältnis

$$R(\vec{h}) = \frac{I^+(\vec{h})}{I^-(\vec{h})} = \frac{FN(\vec{h})^2 + 2p FN(\vec{h}) \vec{FM}^\perp(\vec{h}) + \vec{FM}^\perp(\vec{h})^2}{FN(\vec{h})^2 - 2p' FN(\vec{h}) \vec{FM}^\perp(\vec{h}) + \vec{FM}^\perp(\vec{h})^2}$$

$R(\vec{h})$ kennzeichnet hier die in der Literatur mit 'flipping ratio' bezeichnete Grösse. Figur 2-2 vermittelt den Zusammenhang zwischen $\vec{FM}^\perp(\vec{h})$, $\vec{FM}(\vec{h})$ und dem Streuvektor $\vec{h}$.

Figur 2-2:
Richtungen der magnetischen Strukturamplituden und des Streuvektors $\vec{h}$ in Bezug zur Quantisierungsachse z des Neutronenspins

$$\begin{aligned} \vec{FM}^\perp &= FM \sin \alpha \\ \vec{P} \vec{FM}^\perp &= p \vec{FM}^\perp \\ \vec{P} \vec{FM}^\perp &= \vec{P} FM \sin^2 \alpha \end{aligned}$$



Mit dem Winkel α , definiert zwischen $\vec{FM}(\vec{h})$ und $\vec{h}$, lässt sich $\vec{FM}^\perp(\vec{h})$ durch $\vec{FM}(\vec{h})$ ausdrücken.

Bei vollständiger Polarisation, d.h. $p = +1$, $p' = -1$, und einem rechten Winkel zwischen dem Streuvektor $\vec{h}$ und $\vec{FM}(\vec{h})$ ($q^2 = \sin^2 \alpha = +1$) vereinfacht sich diese Formel zu

$$R(\vec{h}) = \frac{FN(\vec{h})^2 + 2FN(\vec{h}) \overline{FM}(\vec{h}) + \overline{FM}(\vec{h})^2}{FN(\vec{h})^2 - 2FN(\vec{h}) \overline{FM}(\vec{h}) + \overline{FM}(\vec{h})^2}.$$

Führt man die Abkürzung $\vec{j}(\vec{h}) = \frac{\overline{FM}(\vec{h})}{FN(\vec{h})}$ ein, so erhält man den einfachen Ausdruck

$$R(\vec{h}) = \frac{1 + \vec{j}(\vec{h})}{1 - \vec{j}(\vec{h})},$$

dessen Vorzüge leicht zu überschauen sind:

- a. Kleine magnetische Beiträge lassen sich präzise messen, da bei unpolarisierten Neutronen die Intensität proportional zu $FN(1 + j^2)$, bei polarisierten dagegen proportional zu $FN(1 + 2j)$ ist.
- b. Als Quotientenmethode stellt dieses Verfahren eine direkte Messung dar. Es entfallen Geometrie- sowie Absorptionskorrekturen.
Das Verhältnis j wird, ausgehend vom gemessenen $R(\vec{h})$, durch Lösen der quadratischen Gleichung bestimmt. Die Vorzeichenwahl des Wurzelterms bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Der so berechnete j -Wert kann sofort mit anderen gemessenen Reflexen verglichen werden.
- c. Das Messverfahren selbst wird durch die Quotientenbildung vereinfacht. Im Gegensatz zu den unpolarisierten Neutronen werden nicht die integralen Intensitäten I^+ und I^- gemessen. Es genügt, die Intensitäten der konjugierten Spinzustände an einem Punkt eines Reflexes zu bestimmen. Aus Gründen der besseren Zählstatistik wählt man das Maximum eines Reflexes.

2.1.5 Einschränkung für die Anwendung polarisierter Neutronen

Sollen mit Hilfe polarisierter Neutronen die magnetischen Strukturamplituden einer Substanz bestimmt werden, so müssen sowohl die Struktur des Kristalls bekannt, als auch einige magnetische Eigenschaften erfüllt sein. In Bezug auf die Struktur beschränkt sich die Anwendung auf zentrosymmetrische Kristalle, da nur deren Strukturfaktoren reell sind. Eine genaue Berechnung der magnetischen Strukturamplituden $\overline{FM} = \vec{j} FN$ wird durch den Fehler in FN beeinträchtigt. Aus diesem Grund müssen die Parameter, von denen FN abhängt, genau bekannt sein, es sind dies:

- a. die Streulängen $\overline{b}$ der betreffenden Atome in der Einheitszelle, deren Werte tabelliert sind,
- b. die Positionen der Atome in der Zelle,
- c. die thermischen Schwingungsparameter der Atome, die für die Temperatur, bei der das Experiment durchgeführt wurde, gelten.

Für die magnetischen Eigenschaften gelten gewisse Einschränkungen, damit die

Messmethode der polarisierten Neutronen angewandt werden kann. Zu einer eindeutigen Bestimmung der Strukturamplituden $\widehat{FM}(\vec{h})$ darf der Wechselwirkungsoperator $\widehat{Q}(\vec{h})$ nur Komponenten parallel zur Quantisierungsachse des Neutronenspins haben, d. h., die magnetischen Momente in der Probe müssen alle durch das angelegte Magnetfeld parallel zu ihm ausgerichtet sein. Bei Substanzen mit starker magnetischer Anisotropie ist dies mitunter nicht in allen Kristallrichtungen möglich, es können dann nur die Richtungen der leichten Magnetisierung untersucht werden.

Für jedes atomare Moment ist diese Bedingung ebenfalls zu überprüfen. Bei einer Abweichung davon ist die Beziehung

$$\widehat{FM}^\perp(\vec{h}) = (q^2 \widehat{FM}(\vec{h}))$$

nicht mehr erfüllt. Wir betrachten dazu die Komponentendarstellung der Magnetisierungsdichte $\vec{E}(\vec{h})$ im reziproken Raum

$$E_0(\vec{h}) = E_z(\vec{h})$$

$$E_{\pm 1}(\vec{h}) = \sqrt{\frac{1}{2}} (E_x(\vec{h}) \pm i E_y(\vec{h})),$$

aus der sich folgende Beziehungen ableiten lassen: $\widehat{FM}^\perp(\vec{h})$ ist proportional zu E_0 und $\widehat{FM}^\perp(\vec{h})^2$ zu $(E_0^2 + 2|E_1|^2)$. Mit $q^2 = \sin^2 \alpha$ ergibt sich also die Relation

$$E_0^2 = \sin^2 \alpha (E_0^2 + 2|E_1|^2).$$

Ist sie erfüllt, kann die Methode der Beugung polarisierter Neutronen ohne Einschränkung angewandt werden.

2.1.6 Magnetische Strukturamplituden und Formfaktoren

Im letzten Kapitel haben wir gezeigt, dass bei Experimenten mit polarisierten Neutronen die magnetischen Strukturamplituden $\widehat{FM}(\vec{h})$ aus den gemessenen R-Werten berechnet werden können. Diese lassen sich (Kap. 2.1.3) als Summen darstellen (Wir unterdrücken der übersichtlicheren Darstellung halber den Debye-Waller Korrekturterm und behandeln die magnetischen Strukturamplituden als skalare Größen, d.h. wir setzen eine zur Quantisierungsachse des Neutronenspins kollineare Magnetisierung der Probe voraus):

$$\widehat{FM}(\vec{h}) = \sum_i \widehat{FM}_i(\vec{h}) = \sum_i \vec{\mu}_i f_i(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_i).$$

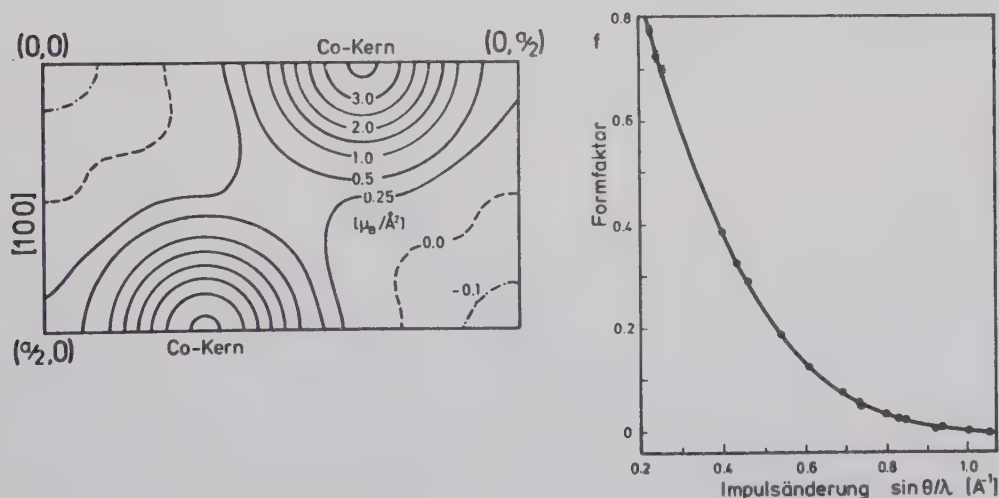
$f_i(\vec{h})$ stellt den dimensionslosen, für $f(0)$ auf 1 normierten, Formfaktor der Atomsorte i dar. Experimentell zugänglich ist nur das Produkt $\vec{\mu}_i f_i(\vec{h})$ - magnetischer Formfaktor genannt. Zu Vergleichszwecken trägt man diese Werte gegen die Impulsänderung $|\vec{h}| = \sin \theta / \lambda$ auf. Eine Darstellung im Ortsraum ist mittels Fouriersummation über alle Reflexe möglich, die als Ergebnis die Magnetisierungsdichte

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{h=-\infty}^{\infty} \vec{FM}(\vec{h}) \exp(i\vec{h}\vec{r})$$

liefert. Ein anschauliches Bild der Magnetisierungsverteilung erhält man, indem diese Werte durch Linien gleicher Magnetisierungsdichte in Projektionen der Elementarzelle - meist entlang ausgezeichneter Richtungen - dargestellt werden. Derartige Magnetisierungsdichte-Karten geben ein direktes Bild der Momentverteilung im Ortsraum.

2.1.7 Interpretation experimenteller FM-Werte

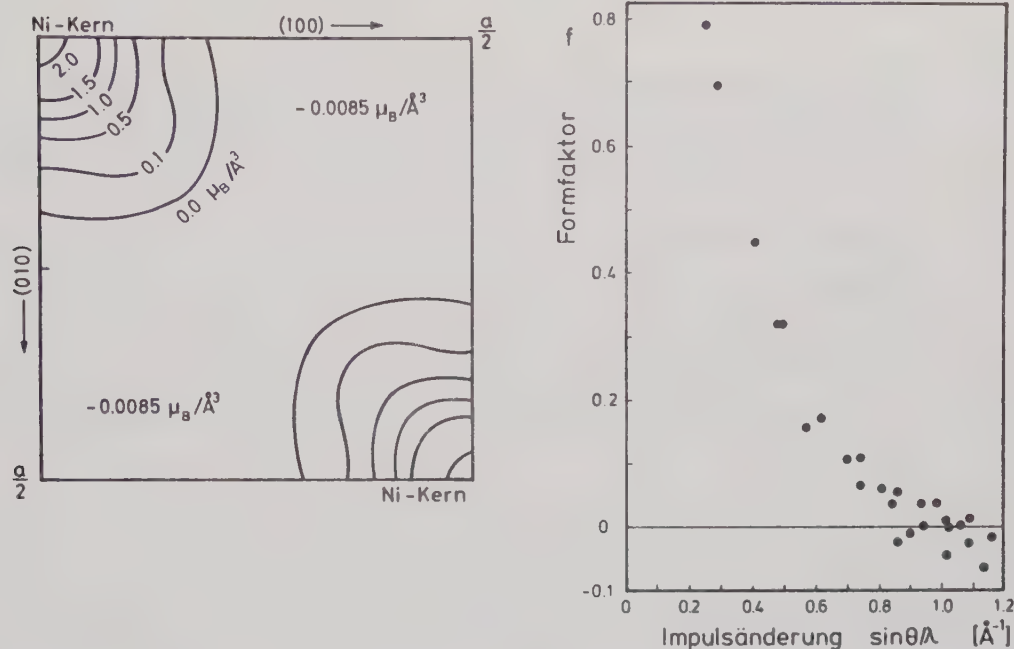
Die Summenformel $\vec{FM}(\vec{h}) = \sum_i \vec{FM}_i(\vec{h})$ zeigt, dass mehrere magnetische Atome am Streuprozess beteiligt sein können. Dies gilt sowohl für unterschiedliche Atome, als auch für gleiche Atome, die aber nichtäquivalente Plätze in der Einheitszelle besetzen und deshalb unterschiedliche Streuvermögen haben können. Im einfachsten Fall liegt eine Probe mit nur einem magnetischen Atom vor, und die gemessenen FM-Werte repräsentieren die magnetischen Streuamplituden dieses Atoms. Befinden sich mehrere dieser Atome in der Einheitszelle, nimmt man eine Normierung auf ein Atom vor. Fügt man die Gesamtmagnetisierung $\vec{FM}(\vec{0})$ hinzu, - sie ist auf einem Neutronendiffraktometer nicht messbar und muss deshalb durch andere Messmethoden bestimmt werden - erhält man einen Satz von magnetischen Strukturamplituden.



Figur 2-3:
Spindichten und Formfaktoren von Kobalt (Moon, 1964)

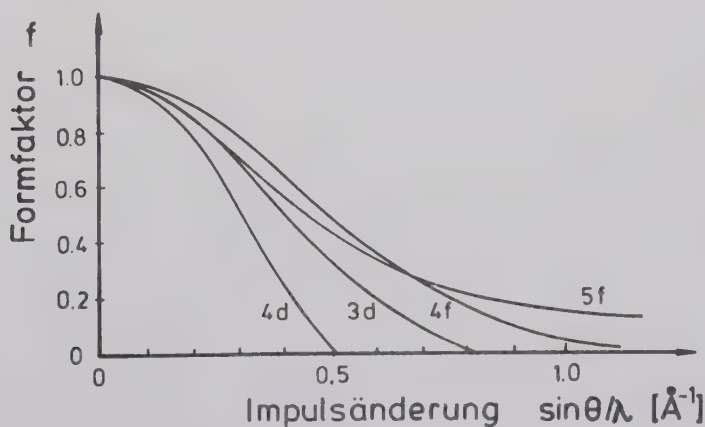
Als Beispiel zeigt Figur 2-3 die Resultate einer Messung von Moon (1964) an Kobalt, einem isotropen Streuer, dessen isotropes Verhalten sehr deutlich durch

die Kreislinien in der Magnetisierungsdichtekarte zum Ausdruck kommt und die $FM(h)$ einer glatten Kurve folgen. Ganz im Gegensatz dazu steht die Messung von Mook (1966) an Nickel, das starke Anisotropie aufweist. Deutlich erkennbar ist dies an den verschiedenen Werten der Streuamplituden $FM(\vec{h})$ für gleiches $\sin\theta/\lambda$ und den nicht mehr kreisförmigen Niveaulinien in der Dichte-Karte.



Figur 2-4:
Spindichten und Formfaktoren von Nickel (Mook, 1966)

Vergleicht man den Charakter von 3d und 4f Formfaktoren, so spiegelt sich die grössere räumliche Ausdehnung des 3d-Moments in dem steileren Abfall der Formfaktoren gegenüber denen des 4f-Momentes wider (Figur 2-6).



Figur 2-6:
Verallgemeinerte Formfaktoren von
3d, 4d, 4f, 5f Elementen

Befinden sich in einer Substanz verschiedene magnetische Atome oder Atomlagen, so lässt sich eine Separation der Strukturamplituden $FM_i(\vec{h})$ aus den gemessenen FM-Werten für die Atomsorte i nicht ohne Weiteres durchführen. Aus Symmetriegründen existieren jedoch in manchen Kristallstrukturen Reflexgruppen, deren Streuamplituden nur Beiträge einer Atomsorte haben, sodass diese Gruppen gesondert behandelt werden können. Damit lassen sich dann Aussagen über den Magnetismus der Atomsorte i machen.

Ähnlich verhält es sich mit der Interpretation von Dichte-Karten. Je nach Kristallstruktur und gewählter Projektionsrichtung überlagern sich eventuell Momente in der Darstellung und erschweren damit eindeutige Aussagen.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass aus den gemessenen Strukturamplituden qualitative Aussagen über Anisotropie und räumliche Ausdehnung der magnetischen Momente gewonnen werden können, detaillierte Informationen ergeben sich aber erst durch Vergleiche mit berechneten Formfaktoren. Hierzu können verschiedene theoretische Modelle des Magnetismus zugrunde gelegt werden.

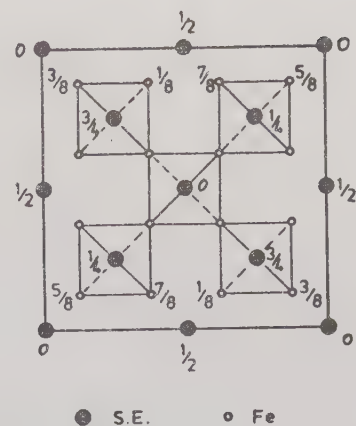
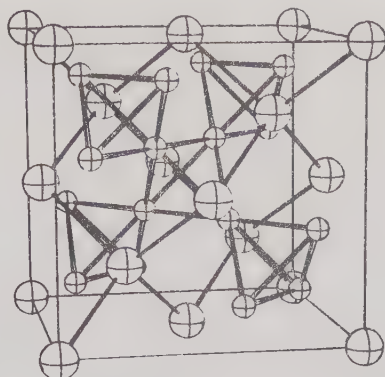
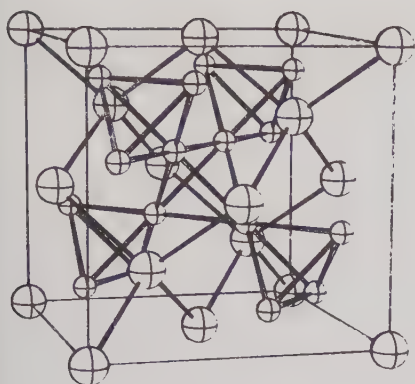
2.2 Die Laves Phasen $SE-M_2$

Die Seltenen Erden gehen sehr leicht intermetallische Verbindungen sowohl innerhalb der eigenen Gruppe, als auch mit anderen Metallen ein. Im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften bilden die Verbindungen mit den Übergangselementen die interessanteste Reihe. Als intermetallische Verbindungen bilden sie meist vollständige Mischreihen aus, wobei aber die stöchiometrischen Verbindungen bevorzugt untersucht werden. Aus dieser Gruppe nehmen die $SE-M_2$ Verbindungen (M = beliebiges Metall) aufgrund ihrer einfachen kristallographischen Struktur eine besondere Stellung ein. Es sind dies die Laves Phasen $A-B_2$ (C 15), die mit kubischer und hexagonaler Symmetrie kristallisieren.

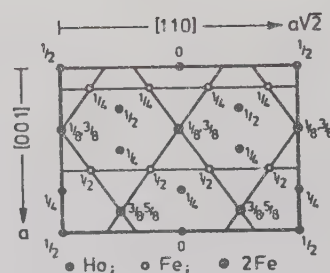
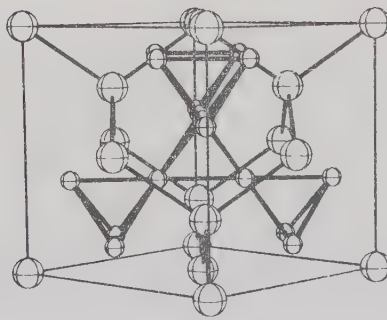
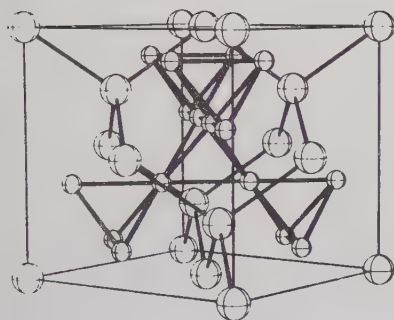
2.2.1 Struktur der Laves Phasen $SE-M_2$

Die Anordnung der Atome in der kubischen Struktur ist in Figur 2-5 für die drei Richtungen $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$ gezeigt. Daneben haben wir auch deren Projektionen aufgeführt, da diese den hier beschriebenen Messungen entsprechen. Die Struktur wird durch ein Diamantgitter, besetzt mit den Seltenen Erd Atomen aufgebaut, in dessen Innenraum 4 Tetraeder mit den Legierungsatomen liegen. Die Struktur wird durch die Raumgruppe $Fd\bar{3}m$ repräsentiert, wobei sich alle Atome auf speziellen Punktlagen befinden. Die Punktsymmetrie für die Seltenen Erden beträgt $43m$ und die der M -Atome $3m$. Für diese Struktur gibt es zwei kristallographische Beschreibungen, die sich durch die Wahl des Ursprungs unterscheiden, eine nichtzentrosymmetrische und eine zentrosymmetrische. Erstere eignet sich besser zur Anschauung, letztere ist für Berechnungen einfacher zu gebrauchen. Tabelle 2-2 gibt einen Überblick der speziellen Lagen in den zwei Aufstellungen.

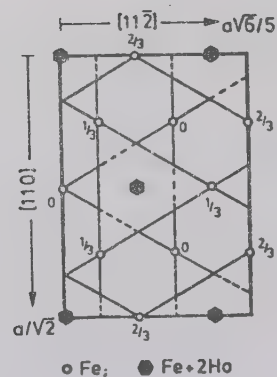
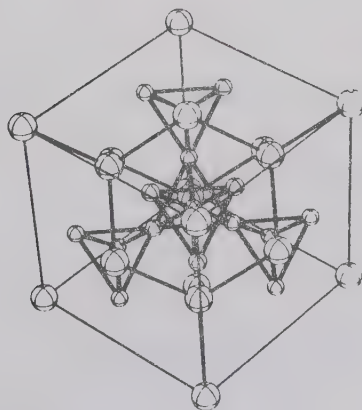
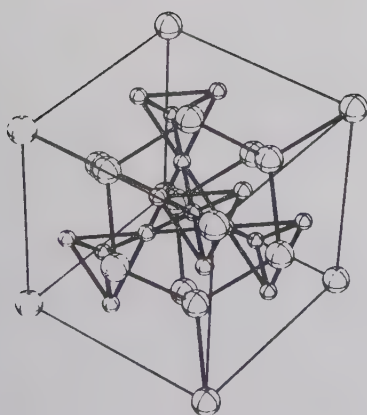
Fig. 2-5:
Stereoskopische Darstellung der Laves Phase SE-Fe_2 und
Projektionen entlang den kristallographischen Hauptachsen
 $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$, $[1\ 1\ 1]$, dargestellt in der nicht-
zentrosymmetrischen Beschreibung.



Richtung $[0\ 0\ 1]$



Richtung $[1\ 1\ 0]$



Richtung $[1\ 1\ 1]$

Tabelle 2-2:
Kristallographische Beschreibung der SE-M₂
Laves Phasen

Raumgruppe:	Fd3m	O _h ^h ₇
Translationen:	0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0	
nichtzentrosymmetrisch	zentrosymmetrisch	
Ursprung auf Symmetrieplatz:		
$\bar{4}3m$	$\bar{3}m$	
SE:		
Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ (8a)		
0,0,0; 1/4,1/4,1/4	1/8,1/8,1/8; 7/8,7/8,7/8	
M:		
Punktsymmetrie $\bar{3}m$ (16d)		
5/8,5/8,5/8; 5/8,7/8,7/8 7/8,5/8,7/8; 7/8,7/8,5/8	1/2,1/2,1/2; 1/2,1/4,1/4 1/4,1/2,1/4; 1/4,1/4,1/2	

Tabelle 2-3:
Abstandsverhältnisse in Laves Phasen SE-M₂

	nächster Nachbar	Koordinat. Zahl	Abstand /a
SE	SE	4	3/4
SE	M	12	11/8
M	M	6	2/4
M	SE	6	11/8
a = Gitterkonst.			

Um einige Besonderheiten dieser Struktur aufzuzeigen, betrachten wir die Abstände der Atome untereinander (Tabelle 2-3). Ausgehend von kugelförmigen Atomen gibt es ein ideales Verhältnis der beiden Atomradien $r = \sqrt{3} : \sqrt{2} = 1.225$, bei dem sich sowohl die SE-Atome (=A) als auch die M-Atome (=B) untereinander berühren, aber kein Kontakt A mit B besteht. Je nach den Radienverhältnissen kann es zu strukturbedingten Radienverkleinerungen kommen (Pearson 1968):

$$1.67 > r > 1.347$$

:ausgehend von grossem r: zuerst nur Kontakt A - A, bei Kompression von A, Kontakt A - B

$$1.347 > r > 1.225$$

:zuerst nur Kontakt A - A, bei Kompression von A erst Kontakt B - B, dann A - B

$$1.225 > r > 1.05$$

:zuerst nur Kontakt B - B, bei Kompression von B Kontakt A - B

In Tabelle 2-4 ist eine Übersicht über verschiedene SE- Übergangsmetall-
verbindungen gegeben, aus der hervorgeht, dass im Falle von HoFe_2 und LuFe_2 eine
Kompression von ca. 10% der SE - Atome stattfindet und Kontakt zwischen SE und
Fe besteht.

Tabelle 2-4:
Atomabstände in Laves Phasen SE-M_2

Verb.	Gitterk.	d_{AA}	d_{BB}	d_{AB}	D_A^*	D_B^*	$\frac{D_A+D_B}{2}$	$r=\frac{D_A}{D_B}$
HoAl_2	7.818	3.39	2.76	3.24	3.52	2.86	3.19	1.23
HoCo_2	7.174	3.11	2.54	2.97	3.52	2.51	3.02	1.40
HoNi_2	7.146	3.09	2.53	2.96	3.52	2.49	3.01	1.41
HoFe_2	7.304	3.16	2.58	3.03	3.52	2.52	3.02	1.40
LuFe_2	7.222	3.13	2.55	2.99	3.46	2.52	2.99	1.37
* Atomradien nach Goldschmidt aus Smithells (1976).								

2.2.2 Reflexgruppen der Laves Phasen

Die hohe Symmetrie der Laves Phasen vereinfacht die Berechnung der
Strukturfaktoren wesentlich. Da alle Atome sich auf speziellen Lagen befinden,
setzt sich der nukleare Strukturfaktor folgendermassen zusammen:

$$F(hkl) = f_{SE} e^{-W_{SE}} 2\cos\pi \frac{h+k+l}{4} + f_M e^{-W_M} \left[e^{i\pi(h+k+l)} + e^{i\pi(h+\frac{k+l}{2})} \right. \\ \left. + e^{i\pi(k+\frac{h+l}{2})} + e^{i\pi(l+\frac{h+k}{2})} \right] \times (1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(k+l)} + e^{i\pi(h+l)})$$

mit $W = B \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}$, B = Temperaturfaktor des entsprechenden Elements.

Durch die Auslöschungsbedingungen dieser Raumgruppe bleiben bei
Kernstreuung nur 6 Reflexgruppen bestehen, deren Indexklassifizierung in Tabelle
2-5 angegeben ist. Die Reflextypen 2 und 4 fallen besonders auf, da bei ihnen
jeweils nur eine der beteiligten Atomsorten zur Streuung beiträgt. Reflexe vom
Typ $4n, 4n, 4n'+2$ (mit $n \neq 0$) haben keinen Kernstreubeitrag, da sich dieser wegen
der besonderen Auslöschung zwischen den 8a und 16d Positionen aufhebt. Ihre
magnetische Strukturamplitude kann deshalb auch nicht mit dem hier beschriebenen
Verfahren der Beugung spinpolarisierter Neutronen bestimmt werden. Magnetische
Streubeiträge für diese Reflexgruppe ergeben sich, wenn anisotrope magnetische
Streuzentren vorliegen und deshalb die symmetriebedingte Auslöschung ihrer
Streubeiträge nicht mehr eintritt.

Tabelle 2-5:
Strukturfaktoren der Laves Phasen SE-M₂

Bedingung für Indizes			Typ	Strukturfaktor pro Zelle		Typ 2h, 2k, 2l
				nuklear	magnetisch	
h=2n k=2n l=2n	4n+2 4n+2 4n	h+k+l=4n h+k+l=8n	2	-8b _{SE} +8b _{SE}	-8(μf) _{SE} +8(μf) _{SE}	6
	4n+2 4n+2 4n+2		4	+16b _M	-16(μf) _M	5
	4n 4n 4n	h+k+l=8n+4	5	-8(b _{SE} - 2b _M)	-8((μf) _{SE} + 2(μf) _M)	6
	4n 4n 4n	h+k+l=8n	6	+8(b _{SE} - 2b _M)	+8((μf) _{SE} - 2(μf) _M)	6
	4n 4n 4n'+2	n ≠ 0	*	0	-	6
	h+k+l=8n+3 (h+k)=4n+2 (h+l)=4n+2		1	-8($\frac{b_{SE}}{2}$ - b _M)	-8($\frac{(\mu f)_{SE}}{2}$ + (μf) _M)	4
	h+k+l=8n+1 (h+k)=4n (h+l)=4n			+8($\frac{b_{SE}}{2}$ - b _M)	+8($\frac{(\mu f)_{SE}}{2}$ + (μf) _M)	
	h+k+l=8n+1 (h+k)=4n (h+l)=4n		3	-8($\frac{b_{SE}}{2}$ + b _M)	-8($\frac{(\mu f)_{SE}}{2}$ - (μf) _M)	4
	h+k+l=8n+3 (h+k)=4n+2 (h+l)=4n+2			+8($\frac{b_{SE}}{2}$ + b _M)	+8($\frac{(\mu f)_{SE}}{2}$ - (μf) _M)	

2.2.3 Magnetische Ordnung der SE-Fe₂ Verbindungen

Viele der magnetischen Eigenschaften der SE-Fe_2 Verbindungen sind schon durch Pulvermessungen bestimmt worden. In Tabelle 2-6 sind die wichtigsten Merkmale zusammengefasst. Zum Vergleich sind noch die Daten von anderen Holmium und Lutetium Laves Phasen hinzugefügt, die einige Unterschiede aufweisen. Aus den hohen Ordnungstemperaturen in den SE-Fe_2 Verbindungen - sie liegen weit über denen der reinen Seltenen Erden - kann auf eine starke Fe - Fe Wechselwirkung geschlossen werden.

Typisch für SE-Fe₂ Verbindungen ist die ferrimagnetische Spinausrichtung zwischen den SE- und Fe-Momenten, die von Campbell (1972) den 5d Elektronen der SE-Atome zugeschrieben wird. Wie bei anderen SE-Übergangsmetallverbindungen entsprechen die Gesamtmomente nicht der Summe der einzelnen Ionenmomente, da diese durch Kristallfeldeffekte verändert werden.

Tabelle 2-6:
magnetische Eigenschaften von
SE-Fe₂, Ho-M₂ und Lu-M₂.

Verb.	Tc K	leichte Achse	Moment μ_B /Mol.	Gitter- konst.	magn. Ordn.	Ref.
CeFe ₂	235	[1 0 0]	2.48	7.303	ferro	1
SmFe ₂	688	[1 0 1]	2.68	7.417	ferri	1
GdFe ₂	796	isotrop	3.55	7.396		1
TbFe ₂	704	[1 1 1]	4.47	7.347		1
DyFe ₂	635	[1 0 0]	5.75	7.235		1
HoFe ₂	608	[1 0 0]	6.64	7.304		s.Text
ErFe ₂	587	[1 1 1]	4.85	7.283		1
TmFe ₂	599	[1 1 1]	2.61	7.247	ferri	1
LuFe ₂	596	[1 0 0]	2.93	7.222	ferro	s.Text
YFe ₂	542	[1 1 1]	2.90	7.363	ferro	1
HoCo ₂	86.8	[1 1 0]	7.67	7.168	ferro	2,3
HoNi ₂	13.4	[1 0 0]	8.80	7.168	ferro	2
HoAl ₂	32	[1 1 0]	9.18	7.818	ferro	4
LuCo ₂	-	-	param.	7.122	-	2
LuNi ₂	-	-	param.	7.085	-	5

Referenzen:

- (1) Buschow, 1977
- (2) Givord, 1976
- (3) Lemaire, 1966
- (4) Barbara, Rossignol, Boucherle, 1975
- (5) Skrabek, Wallace, 1967

Kapitel 3

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

3.1 Probenpräparation

Aus dem Phasendiagramm der SE-Fe₂ Verbindungen lassen sich im Hinblick auf die Laves Phasen SE-Fe₂ folgende Aussagen treffen (siehe z.B. Smithell⁵, 1968):

Von SmFe₂ bis HoFe₂ liegen nicht kongruent schmelzende Verbindungen mit ansteigenden Schmelztemperaturen vor. Das Ende der Serie, von ErFe₂ bis LuFe₂ schmilzt kongruent bei Schmelztemperaturen um ca. 1400°C.

Dieses ansteigende Stabilitätsverhalten ist auf das sich ändernde Radienverhältnis der Atome zurückzuführen, dessen Wert sich dem für Laves Phasen idealen von 1.225 nähert (siehe Kap. 2.2.1). Für die Präparation von Einkristallen beschränkt sich die Auswahl auf die kongruent schmelzenden Verbindungen, d.h. die Serie von ErFe₂ bis LuFe₂. Wegen des hohen magnetischen Moments von Ho (10μ_B) erschien eine Untersuchung von HoFe₂ sehr erstrebenswert, zumal vergleichbare Untersuchungen von HoAl₂ (Boucherle, 1978) und HoCo₂ (Givord, 1976) vorliegen.

Die veröffentlichten Phasendiagramme für Ho-Fe zeigen gerade für die Laves Phase Unterschiede auf. O'Keefe, Roe und James (1968) finden in Schmelzen mit mehr als 33 at.% Ho nur reine Ho- und HoFe₂-Phasen mit einem Schmelzpunkt von 1335⁰±15 C für HoFe₂. In einer späteren Veröffentlichung geben Roe und O'Keefe (1972) einen inkongruenten Schmelzpunkt von 1288⁰C an. Aus dem angegebenen Phasendiagramm ist jedoch ersichtlich, dass es möglich sein sollte, aus einer Schmelze mit ca. 36.5 at.% Ho die HoFe₂ Phase zu stabilisieren und damit auch Einkristalle zu züchten. Diese Annahme konnte durch die Züchtung von HoFe₂ Einkristallen bestätigt werden.

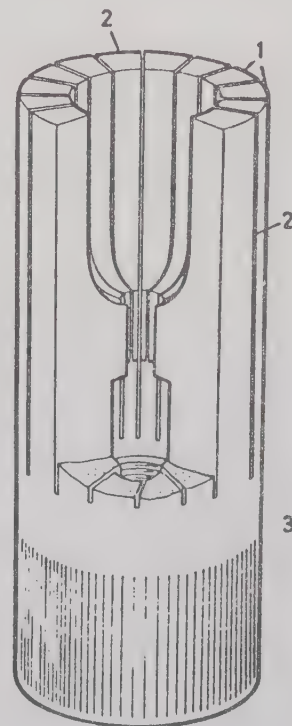
Für die in der Einleitung erwähnte nicht magnetische SE-Komponente kommen entweder Lutetium, Lanthan oder Yttrium in Frage. Lanthan-Eisen Einkristalle sind mit einfachen Kristallzüchtmethoden nicht herstellbar und scheiden deshalb als mögliche Substanz aus. Bei Zuchtversuchen mit YFe₂ und LuFe₂ erwies sich die Lutetiumverbindung als die geeignetere.

3.1.1 Kristallzuchtmethode

Die chemische Aggressivität von Metallschmelzen mit SE-Anteilen bereitet bei der Auswahl von Tiegelmaterialien zur Kristallzucht immer grosse Schwierigkeiten. Dieses Problem lässt sich umgehen, wenn ein Kontakt der Schmelze mit dem Tiegel vermieden wird. Eine solche Methode wird von Reed und Pollard (1968) beschrieben:

In einem wassergekühlten Tiegel wird das pulverförmige Ausgangsmaterial durch drei Argon-Lichtbögen so aufgeschmolzen, dass sich in dem Tiegel ein Schmelzsee bildet. Aus diesem wird dann in normaler Czochralskitechnik ein Kristall gezogen. Die Ausrichtung der Lichtbögen muss dabei so erfolgen, dass kein Material bis zum Tiegelrand aufschmilzt.

Eine wesentlich elegantere Methode ist in den letzten Jahren durch die Entwicklung eines 'kalten Tiegels' (Hukin 1971) möglich geworden. Ein ebenfalls wassergekühlter Kupfertiegel wird mit vertikalen Schlitten versehen, wie es in nebenstehender Abbildung schematisch gezeigt ist. Koppelt man einen solchen Tiegel induktiv an einen Hochfrequenzgenerator, (100-400 kHz), so entstehen in den einzelnen Segmenten Wirbelströme, deren Drehsinn an den Trennlinien der Segmente untereinander entgegengerichtet verläuft. Er wirkt somit als Transformator für das im Inneren des Tiegels befindliche Schmelzgut, das eine minimale Leitfähigkeit von ca. 0,1 Si haben sollte. Die in ihn induzierten Wirbelströme heizen das Schmelzgut auf und lassen es gleichzeitig in geringem Abstand von der Tiegelwandung schweben. Es besteht damit kein Kontakt zwischen Schmelze und Tiegel.



1. 16 radiale Segmente
2. Außenwand der Segmente
3. Befestigungsflansch mit Kühlwasserversorgung

Figur 3-1:
schematischer Aufbau eines
Kaltschmelztiegels

Neben der gewünschten Levitation der Schmelze erfolgt eine heftige Durchmischung, mit der sich eine effektive Synthese und Homogenisierung von Verbindungen erreichen lässt.

Wir haben die in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle im Kristalllabor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt gezüchtet. Vor Beginn dieser Arbeit habe ich als Mitarbeiter diese Labors eine kommerzielle Czochralski-Apparatur aufgebaut, in der auch die Möglichkeit einer Kristallzucht aus einem Kaltschmelztiegel erprobt werden sollte. Mit der erfolgreichen Züchtung einkristalliner SEFe_2 -Proben konnte ich zeigen, dass dies unter gewissen Voraussetzungen möglich ist. Als Zuchtbehälter dient eine Arthur-de-Little Mitteldruckanlage mit einem Druckbereich zwischen Vakuum und 20 bar bei beliebiger Atmosphäre in Verbindung mit einem 30 KW Hochfrequenzgenerator der Firma Hüttinger zur induktiven Heizung. Um eine Oxidation zu vermeiden, erfolgten alle Zuchtversuche mit hochreinem Argon in einem Druckbereich 1 - 4 bar. Als Ausgangsmaterialien wurden Metalle der Firma Johnson Matthey verwendet, Holmium und Lutetium mit einer Reinheit von 99,9% und Eisen mit einer Reinheit von 99.99%.

Damit sich in der Schmelze ein leichter Überschuss der Seltenen Erde einstellte, bestanden die Einwaagen aus $\text{HoFe}_{1.95}$ bzw. $\text{LuFe}_{1.95}$. Mit diesen Zusammensetzungen war sichergestellt, dass sich die Laves Phasen gegenüber den eisenhaltigeren Phasen stabilisierten und zu Beginn der Kristallzucht auch auskristallisierten. Die Einwaagen von ca. 70g $\text{HoFe}_{1.95}$ und ca. 30g $\text{LuFe}_{1.95}$ wurden vor der Synthese im Kaltschmelztiegel bei Rotglut ausgeheizt und der Zuchtbehälter mehrmals mit Argon gespült. Einen eventuell im Zuchtbehälter auftretenden Luft- und damit Sauerstoffeinbruch haben wir mit einem Überdruck von $P = 1 - 4$ bar verhindert. Anschliessendes langsames Aufheizen leitete die exotherme Reaktion ein, bei der sich auch gleichzeitig die Levitation der Schmelze einstellte. Nach einer Verweilzeit von ca. 15 Minuten - zur vollständigen Durchmischung - begann die eigentliche Czochralski-Zucht.

Ein Keimfinger taucht von oben in die Schmelze ein und wird langsam unter Drehen herausgezogen. Durch die Oberflächenspannung reisst der Kontakt Keimfinger-Schmelze nicht ab, vielmehr bewirkt der sich einstellende Temperaturgradient eine ständige Kristallisation. Für die ersten Ziehversuche existierten noch keine Impfkristalle und stattdessen wurde ein Wolframdraht von 1,5 mm $\varnothing$ verwendet. Später konnten aus den ersten Zuchtkörpern präparierte Impfkristalle verwendet werden. Bei Ziehgeschwindigkeiten von 5 - 10 mm/h und Rotation des Keimhalters von 10 - 20 /min kristallisierten im Falle von HoFe_2 polikristalline Zuchtkörper aus, wobei das polikristalline Wachstum immer an der Impfstelle anfing und sich dann durch den ganzen Zuchtkörper ohne weitere

spontane Keimbildung fortsetzte. Der Zuchtkörper enthielt aber einkristalline Bereiche, aus denen sich geeignete Proben für die späteren Messungen präparieren liessen.

Bei LuFe_2 kristallisierte auch ohne Impfkristall ein einkristalliner Zuchtkörper, der nur am Rande durch fehlorientierte Bereiche gestört war.

3.1.2 Präparation der Einkristallproben

Mittels chemischen Anätzens in einer Lösung von 5% HNO_3 in Äthanol liess sich eine grobe visuelle Beurteilung der Kristalle vornehmen und grössere einkristalline Bereiche auswählen, deren Orientierung dann mit Röntgenstrahlen im Laue-Rückstrahlverfahren bestimmt wurden. Wegen der Mohsschen Härte von 7 - 8 erfolgte die weitere Bearbeitung der Kristalle durch Funkenerosion. Dies gestattete vor allem eine einfache Herstellung der kugelförmigen Proben, wie sie für die Magnetisierungsmessungen benötigt wurden. Auf diese Weise wurden folgende Proben hergestellt:

Tabelle 3-1:
Probenabmessungen der untersuchten Kristalle

Verbindung	Orientierung //Höhe	Breite mm	Dicke mm	Höhe mm	Verwendung
HoFe_2	[0 0 1]	1.1	0.4	3.1	pol.Neutr. Magnetom.
	[0 0 1]	1.4	1.2	1.4	
LuFe_2 A	[0 0 1]	7.0	0.76	8.5	pol.Neutr.
	[1 1 0]	8.5	0.76	7.0	pol.Neutr.
	B	2.0	0.24	4.3	pol.Neutr.
	C	2.0	0.24	4.3	pol.Neutr.
	[0 0 1]	1.2	1.0	1.2	Magnetom.

Grosse Schwierigkeiten ergaben sich beim Polieren der geschnittenen Scheiben, die sehr spröden Proben hatten die Tendenz, auch bei vorsichtigster Handhabung 'unter den Fingern' in kleinere Teile zu zerspringen. Deshalb wurden nur die dickeren Proben auf 240, 400 und 600er Carborundpapier mit Petroleum anpoliert und auf Filztuch mit 600 und 900er Korn feinpoliert. Die dünnen LuFe_2 Plättchen entstanden durch Längsteilung der 0,7 mm dicken Probe und wurden nicht weiter poliert.

3.2 Messungen der Magnetisierungskurven von HoFe_2 und LuFe_2

Die Magnetisierungsmessungen an HoFe_2 führen zu zwei wesentlichen Ergebnissen.

1. Die magnetische Anisotropie lässt sich aus Magnetisierungsmessungen, die entlang verschiedener kristallographischer Richtungen aufgenommen werden, ableiten. Damit erhält man gleichzeitig die Richtung der leichten Magnetisierbarkeit und die Grösse des Sättigungsfeldes. Diese Grössen bestimmen weitgehend die Messbedingungen für die Streuung mit polarisierten Neutronen in Bezug auf die Kristallorientierungen.
2. Die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Magnetisierungskurven von HoFe_2 geben quantitative Aussagen über dessen Magnetisierung.

3.2.1 Das Extraktionsmagnetometer

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen konnte das Extraktionsmagnetometer am SNCI (Société Nationale des Champs Intenses) in Grenoble benutzt werden. Das an diesem Gerät zur Verfügung stehende statische Magnetfeld erreicht maximal 150 kOe in einem zylindrischen Bereich von 44 mm Durchmesser und ca. 15 mm Höhe. Der Hochfeldmagnet ist eine 'Bitter'-Konstruktion, bei der der Stromfluss durch 198 wassergekühlte, einmal radial geschlitzte Kupferscheiben erfolgt, die durch Kunststoffscheiben mit einer sektorförmigen Aussparung von 180° gegenseitig isoliert sind. Die Kupfer- und Isolierscheiben sind so gestapelt, dass sich ein umlaufender Stromfluss ergibt, der durch den grossen Leitungsquerschnitt und die effiziente Kühlung bei dem benutzten Magnet ca. 15000 Ampere bei 333 Volt betragen kann ($\approx 5\text{MW}$).

Zur variablen Temperatureinstellung dient ein He-Kryostat mit Gegenheizung, dessen Temperaturbereich 4.2 K - 300 K überstreicht. Die zu untersuchende Probe mit maximal 6 mm Durchmesser sowie zwei Thermosonden ist an einer Kunststoffstange befestigt, die ausserhalb des Kryostaten mit der Extraktionsmechanik verbunden ist. Probe und Thermosonden befinden sich in einem Kupferrohr, das für guten thermischen Kontakt sorgt.

Die Messanordnung des Extraktometers besteht aus zwei Aufnahmespulen, die symmetrisch zur maximalen homogenen Magnetfeldzone angeordnet sind. Ein integrierendes digitales Voltmeter bestimmt die durch die Flussänderung beim Herausziehen der Probe induzierte Spannung. Die Zentrierung der Probe in das Maximum des Magnetfeldes wird durch die Zweispuhlenanordnung wesentlich erleichtert.

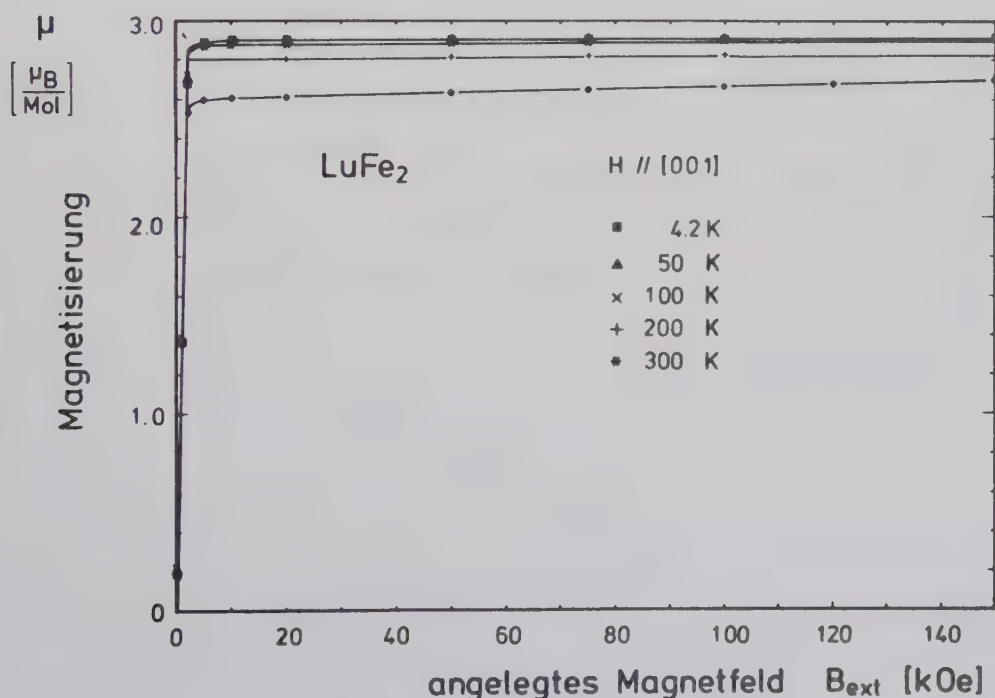
3.2.2 Magnetisierungskurven von LuFe_2

Es wurden die Magnetisierungskurven mit der Kristallorientierung $[0\ 0\ 1]$ parallel zum angelegten Feld bei den Temperaturen $T = 4.2\text{ K}$, 50 K , 100 K , 200 K und 300 K bestimmt (Figuren 3-2 und 3-3). Von der Orientierung mit $[1\ 1\ 0]$ parallel zum Feld wurde nur die Magnetisierung bei $T = 4.2\text{ K}$ aufgenommen. Aus der Messung geht hervor, dass die Richtung $[0\ 0\ 1]$ die Richtung der leichten Magnetisierung ist und die spontane Magnetisierung pro LuFe_2 $\mu = 2.89(2)\ \mu_B$ schon bei einem Feld $B \approx 2\text{ kOe}$ erreicht wird. Die zweizählige Richtung $[1\ 1\ 0]$ erreicht die Sättigungsmagnetisierung $\mu = 2.92(2)\ \mu_B$ erst bei einem Feld $B \approx 5\text{ kOe}$. Diese im Vergleich zur Richtung der leichten Magnetisierung mehr aufzuwendende Energie bezeichnet man allgemein als magnetokristalline Energie oder Anisotropieenergie (Kittel, 1973). Für einen kubischen Ferromagneten wird sie über einen Potenzreihenansatz der Form

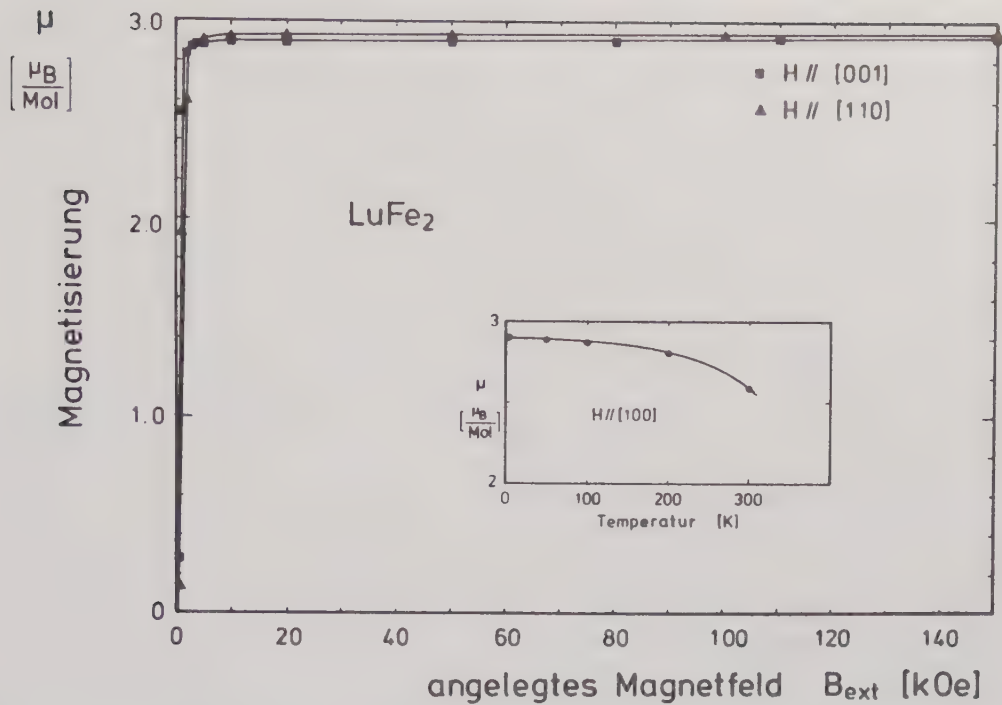
$$E_{\text{aniso}} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots$$

mit den Anisotropiekonstanten K_i und den Richtungskosinussen α_i bezogen auf die Richtung der leichten Magnetisierung (Kanamori, 1963) gegeben. Wir bestimmen sie hier durch graphische Integration der Differenz der Magnetisierungen über das angelegte Feld B von $B = 0$ bis zum Sättigungsfeld. Für die Richtung $[1\ 1\ 0]$ beträgt ihr Wert ca. 10^5 erg/cm^3 .

Es zeigt sich, dass LuFe_2 bei einem angelegten Magnetfeld $B_{\text{ext}} > 5\text{ kOe}$ parallel zu den untersuchten Kristallachsen eine magnetische Eindomänenstruktur hat und in einem Diffraktometer für polarisierte Neutronen mit einem entsprechenden Magnetisierungsfeld untersucht werden kann.



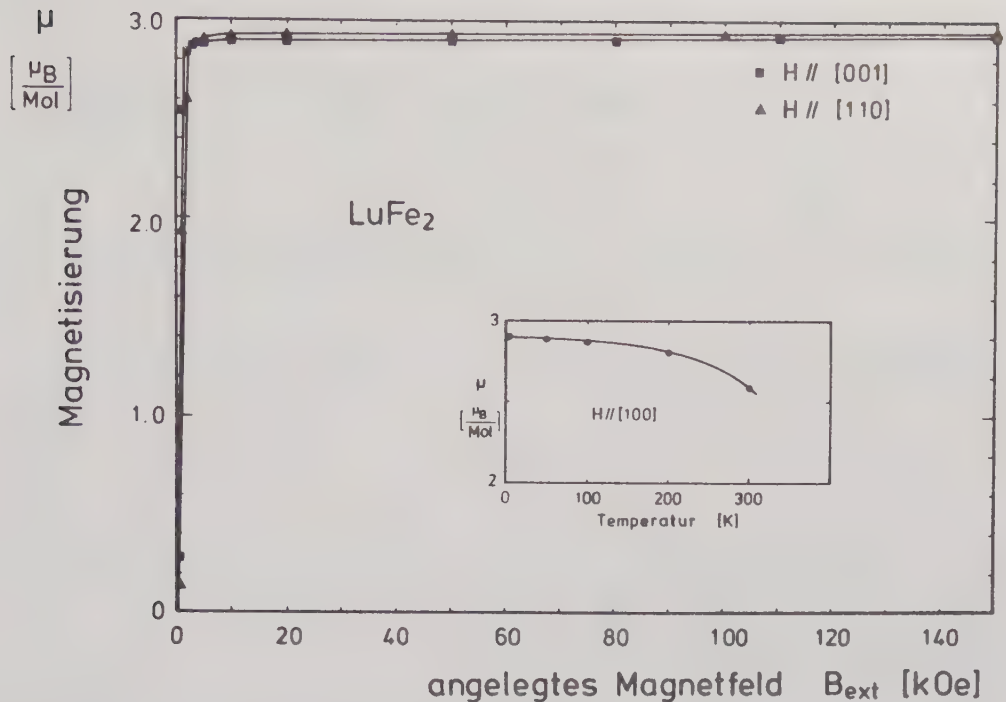
Figur 3-2:
Magnetisierungskurven von LuFe_2 bei verschiedenen Temperaturen mit Kristallorientierung $[0\ 0\ 1]$ parallel zum angelegten Feld.



Figur 3-3:
Magnetisierungskurven von LuFe_2 bei 4.2 Kelvin mit Kristall-
orientierungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ parallel zum angelegten Feld.
Inlet: spontane Magnetisierung gegen die Temperatur

3.2.3 Magnetisierungskurven von HoFe_2

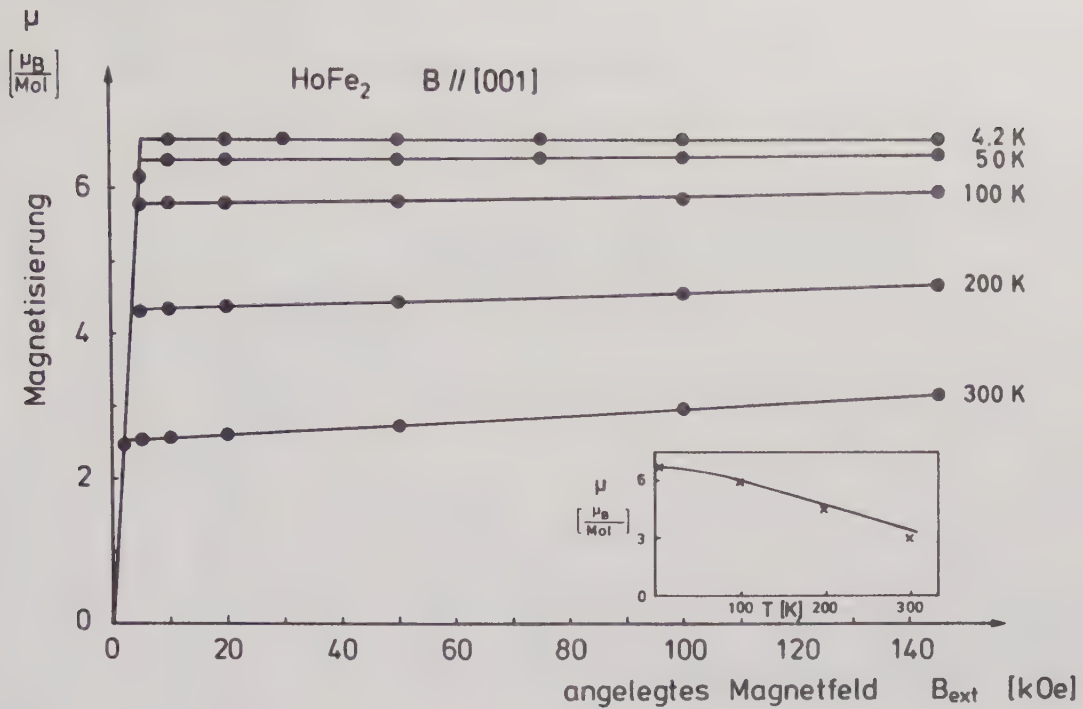
Bei HoFe_2 haben wir die Magnetisierungskurven der drei kristallographischen Hauptrichtungen $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$ bei den Temperaturen 4.2K, 50K, 100K, 200K und 300K bestimmt (Figuren 3-4 bis 3-6). Die Richtung $[0\ 0\ 1]$ bleibt bei allen gemessenen Temperaturen die Richtung der leichten Magnetisierung und ist ab einem Feld $B \approx 5$ kOe gesättigt. Der konstant bleibende Wert der Magnetisierung mit ansteigendem Feld lässt keine überlagerte Suszeptibilität erkennen. Das Inlet von Figur 3-4 zeigt die Variation der spontanen Magnetisierung mit der Temperatur.



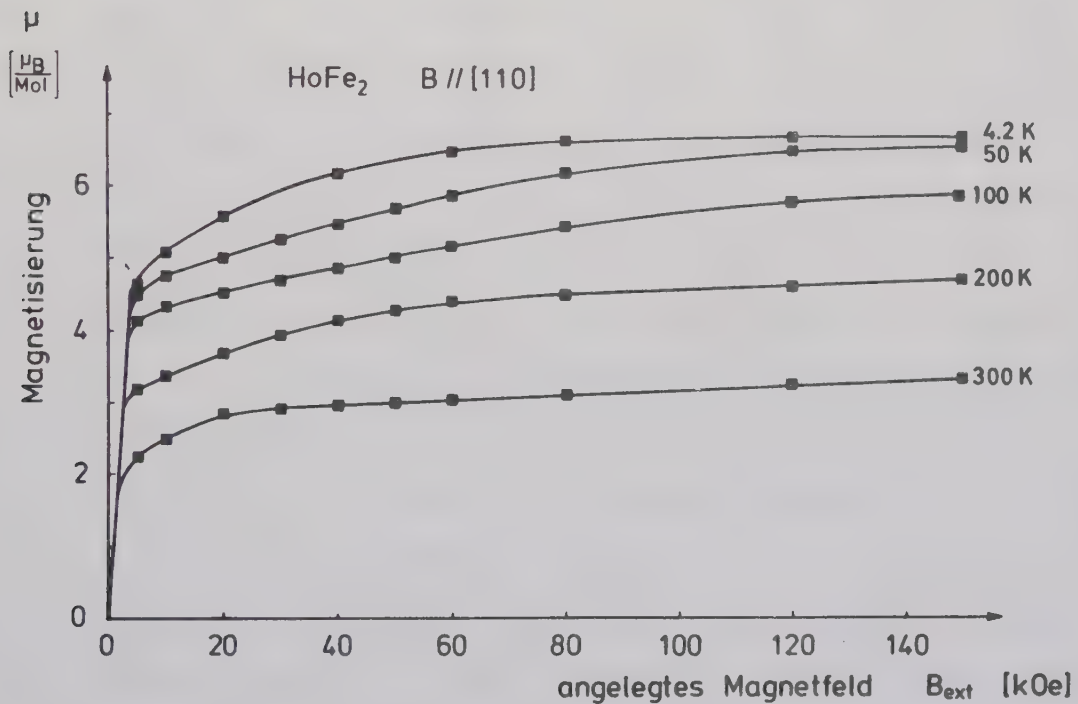
Figur 3-3:
Magnetisierungskurven von LuFe_2 bei 4.2 Kelvin mit Kristall-
orientierungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ parallel zum angelegten Feld.
Inlet: spontane Magnetisierung gegen die Temperatur

3.2.3 Magnetisierungskurven von HoFe_2

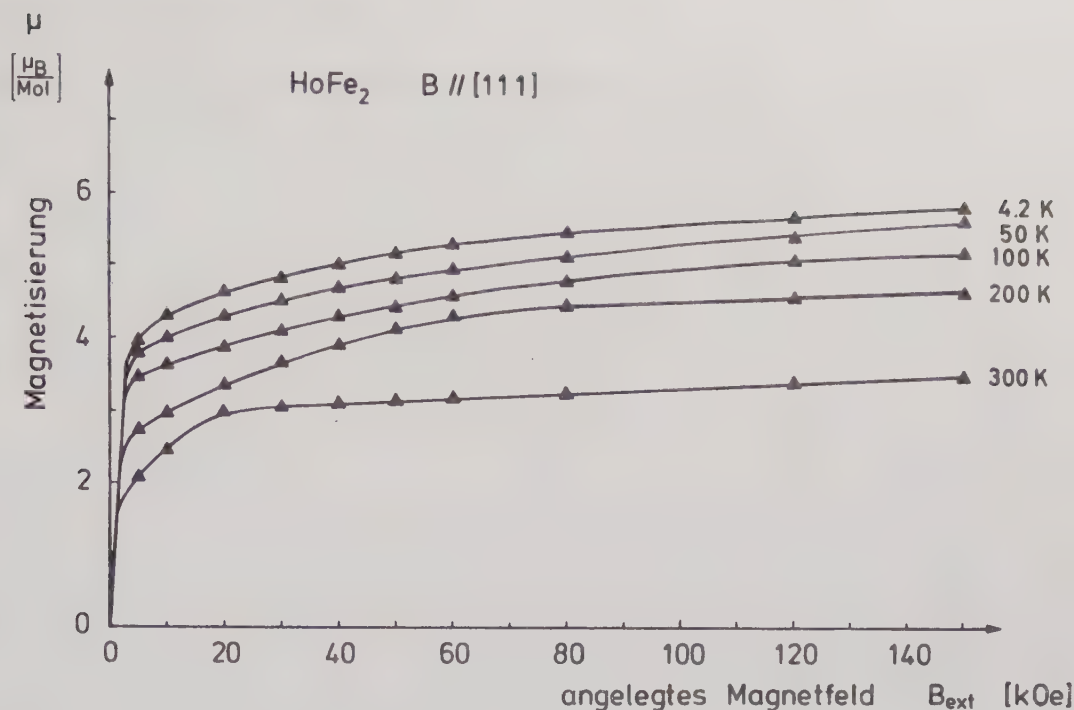
Bei HoFe_2 haben wir die Magnetisierungskurven der drei kristallographischen Hauptrichtungen $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$ bei den Temperaturen 4.2K, 50K, 100K, 200K und 300K bestimmt (Figuren 3-4 bis 3-6). Die Richtung $[0\ 0\ 1]$ bleibt bei allen gemessenen Temperaturen die Richtung der leichten Magnetisierung und ist ab einem Feld $B \approx 5\text{ kOe}$ gesättigt. Der konstant bleibende Wert der Magnetisierung mit ansteigendem Feld lässt keine überlagerte Suszeptibilität erkennen. Das Inlet von Figur 3-4 zeigt die Variation der spontanen Magnetisierung mit der Temperatur.



Figur 3-4:
Magnetisierungskurven von HoFe_2 bei verschiedenen Temperaturen mit
Kristallorientierung $[0\ 0\ 1]$ parallel zum angelegten Feld.
Inset: Variation der Magnetisierung gegen die Temperatur
Punkte: experimentelle Werte, Kurve: berechneter Verlauf (s. Kap. 5.1.1)



Figur 3-5:
Magnetisierungskurven von HoFe_2 bei verschiedenen Temperaturen mit
Kristallorientierung $[1\ 1\ 0]$ parallel zum angelegten Feld.



Figur 3-6:
Magnetisierungskurven von HoFe_2 bei verschiedenen Temperaturen mit
Kristallorientierung $[1\ 1\ 1]$ parallel zum angelegten Feld.

Für die Richtung $[1\ 1\ 0]$ findet man bei einem äusseren Feld $B = 0$ eine extrapolierte spontane Magnetisierung, die dem nach der Néelschen Regel (Néel, 1944) zu erwartenden Wert $M_{[110]} = M_{[001]} \cos([0\ 0\ 1], [1\ 1\ 0])$ entspricht. Die Magnetisierung steigt mit zunehmendem Feld an und mündet bei $B \approx 80$ kOe in einen Sättigungswert von $\mu = 6.4 \mu_B$ pro HoFe_2 ein, der nur wenig unter dem der Richtung $[0\ 0\ 1]$ liegt. Bei $T = 4.2$ K beträgt die Energie der Anisotropie $E_{\text{anis}} \approx 5 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Sie ist um eine Grössenordnung grösser als bei LuFe_2 . Mit steigender Temperatur nimmt die Anisotropie schnell ab.

Für die Richtung $[1\ 1\ 1]$ ist die Néelsche Regel ebenfalls gut erfüllt, jedoch ist hier die Anisotropie noch ausgeprägter und mit dem maximal zur Verfügung stehenden Magnetfeld von $B = 150$ kOe beträgt die Magnetisierung erst $\mu = 5.8 \mu_B$ pro HoFe_2 . Die Probe ist damit noch nicht in Sättigung, sodass die Energie der Anisotropie für diese Richtung nicht angegeben werden kann.

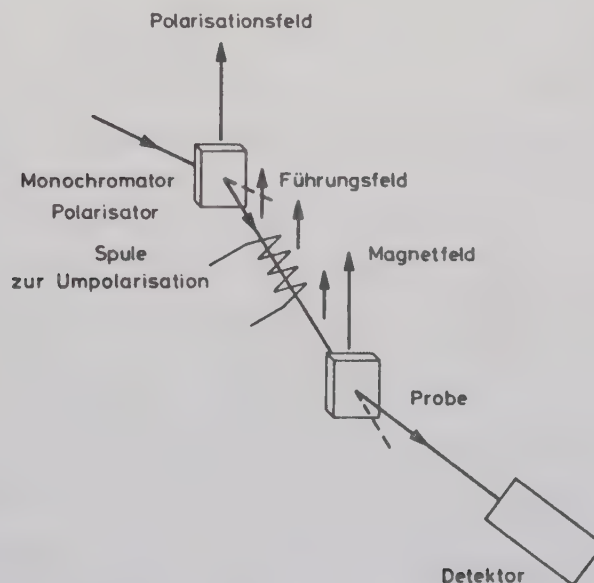
Im Hinblick auf Messungen mit polarisierten Neutronen geben uns die Magnetisierungsmessungen bei der Temperatur $T = 4.2$ K folgende Aussage: An dem für die Untersuchung vorgesehenen Diffraktometer erreicht das Magnetisierungsfeld am Probenort maximal $B \approx 17$ kOe. In diesem Feld ist nur die Kristallorientierung $[0\ 0\ 1]$ in Sättigung, und es kann nur diese Richtung untersucht werden.

3.3 Messungen mit polarisierten Neutronen

Im Kapitel 2.1.4 haben wir schon auf die prinzipiellen Unterschiede der beiden Messmethoden mit polarisierten und nichtpolarisierten Neutronen hingewiesen. Wir beschreiben zunächst einige technische Details des Diffraktometers D5 am Institut Laue-Langevin, an dem die Experimente mit polarisierten Neutronen durchgeführt wurden. Nach der Beschreibung eines Messzyklus, geben wir einen Überblick der durchzuführenden Korrekturen der Rohdaten, bei der wir insbesondere auf die Probleme der Extinktion eingehen werden.

3.3.1 Das Diffraktometer D5

Das Instrument 'blickt' mit seinem Neutronenkanal auf die 'heisse Quelle', d. h. die auf den Monochromator einfallenden Neutronen sind bei 2000 K moderiert und haben deshalb ihr Intensitätsmaximum bei ca. $0.7 \text{ \AA}$ (siehe Fig. 2-1). Dies erlaubt noch Streuexperimente bei kurzen Wellenlängen bis herab zu $0.4 \text{ \AA}$ mit ausreichendem Neutronenfluss und damit vertretbarer Messzeit. In Figur 3-7 ist die Aufstellung des Instruments D5, wie es für elastische Streuung benutzt wird, wiedergegeben.



Figur 3-7:
Strahlführung eines Diffraktometers für polarisierte Neutronen,
in elastischer Messanordnung.

Die vom Moderator abgebremsten Neutronen treffen auf den Monochromator - Polarisor, der hier, im Gegensatz zu Experimenten mit unpolarisierten Neutronen, zwei Aufgaben erfüllt:

- a. er filtert durch Streuung an einem Braggreflex aus dem weissen Neutronenstrahl die gewünschte Wellenlänge heraus,
- b. die magnetischen Domänen sind durch einen Permanentmagneten ausgerichtet und bewirken dadurch kohärente magnetische Streuung, die unter geeigneter Auswahl des Monochromatormaterials, zu spinselektiver Streuung führt.

Am D5 stehen zwei Monochromatoren zur Verfügung:

- a. eine Legierung aus Kobalt und Eisen, in der die kubische Struktur des Kobalts durch 8% Eisen stabilisiert wird. In dieser Zusammensetzung stimmen für den (2 0 0) Reflex die magnetische und nukleare Strukturamplitude nahezu überein, damit gilt $j = \frac{FM}{FN} \approx 1$, und es werden nur Neutronen mit einer Spineinstellung parallel zum angelegten Feld gestreut.
- b. eine Heusler Legierung Cu_2MnAl , für deren (1 1 1) Reflex $j \approx -1$ und deshalb nur Neutronen antiparallel zum Magnetfeld gestreut werden.

Damit die so ausgerichteten Neutronen auf ihrer weiteren Flugbahn den geordneten Spinzustand durch magnetische Streufelder nicht wieder verlieren, werden sie in einem statischen Magnetfeld geführt, dem die Neutronenspins adiabatisch folgen können. Die Messung des Intensitätsverhältnisses $R(\vec{h})$ setzt eine Umkehr der Neutronenspins ohne Beeinflussung anderer Streuparameter voraus. Hierzu wird die von Nathans, Shull, Shirane und Andresen (1959) vorgestellte Methode verwendet. Eine im Führungsfeld angeordnete Spule mit Magnetfeldrichtung parallel zur Flugrichtung der Neutronen wird mit einer Wechselspannung erregt, deren Frequenz und Amplitude eine Präzession der Neutronen mit der Larmorfrequenz um die Bewegungsrichtung bewirkt. Über eine Abstimmung der Amplitude und Frequenz in Bezug zur Spulenlänge werden die Neutronenspins für die gewünschte Wellenlänge um 180° gedreht. Der Wirkungsgrad solcher 'radio-flipper' liegt bei ca. 99%.

Die Streugeometrie des Diffraktometers gleicht einer Weissenberganordnung, in der einfallender und gestreuter Neutronenstrahl in einer horizontalen Ebene liegen. Die vororientierte einkristalline Probe wird von einem Elektromagneten mit einer Feldstärke von max. 17 kOe parallel zum Führungsfeld magnetisiert. Mit einer Drehung um diese Achse (ϕ -Kreis) wird der Kristall in Reflexionsstellung gebracht. Der Magnet kann um eine, vom ϕ -Kreis entkoppelte, vertikale Achse gedreht werden; zusätzlich besteht die Möglichkeit, diese Achse um einige Grad aus der vertikalen Richtung zu verstellen. Damit lässt sich eine geringe Fehlorientierung des Kristalls ausgleichen und eine Drehung des Magneten mit dem Kristall um den Streuvektor h erreichen.

Die abgelenkten Neutronen fallen auf einen He-Detektor mit nachfolgender elektronischer Zählleinrichtung. Der Detektor kann bei Bedarf von Hand auf Streurichtungen ausserhalb der Äquatorialebene eingestellt werden.

Alle Bewegungen zur Einstellung von Wellenlänge und Streuwinkel erfolgen elektromechanisch und werden von einem Telefunken Rechner T2000 über entsprechende Programmanweisungen vorgenommen.

3.3.2 Messzyklus für einen Reflex am D5

Im Gegensatz zu Messungen mit unpolarisierten Neutronen, bei der die integrale Intensität eines Braggreflexes bestimmt wird, arbeitet man bei polarisierten Neutronen mit einer statischen Methode, in der nur die Intensitäten I^+ und I^- der konjugierten Spinzustände an einer Stelle im Reflexprofil gemessen werden. Für ein maximales Signal- zu Untergrundverhältnis legt man den Messpunkt möglichst in das Maximum des Reflexes. Zur Untergrundkorrektur werden die Zählraten U^+ und U^- zu beiden Seiten eines Reflexes bestimmt, eventuell vorhandene diffuse Streubeiträge vom Probenhalter oder Kryostaten können damit erkannt und eliminiert werden.

Ein Messzyklus für einen Reflex läuft in folgenden Schritten ab:

1. Berechnen und Einstellen der Diffraktometerwinkel des gewünschten Reflexes
2. Aufsuchen des Reflexmaximums
3. Optimieren der Messzeiten für Untergrund- und Reflexintensität
4. Messen der Intensitäten I^+ , I^- , U^+ und U^-
5. Berechnen des R-Wertes

Der R-Wert berechnet sich aus den gemessenen Intensitäten zu

$$R(\vec{h}) = \frac{I^+ - U^+}{I^- - U^-},$$

aus dem der j-Wert und damit dann die magnetische Strukturamplitude FM berechnet wird. Am Diffraktometer D5 können über den angeschlossenen Rechner eine Liste von (h k l)-Reflexen automatisch abgearbeitet werden. Das Messprogramm ist dabei so ausgelegt, dass es die Zählzeiten der beiden Spinzustände in Bezug auf die Zählstatistik optimiert. Der Einfluss von Schwankungen des Neutronenflusses, die auf Instabilitäten des Reaktors zurückzuführen sind und die im allgemeinen Zeitkonstanten in der Grössenordnung einiger Minuten haben, wird durch eine Unterteilung der Messzeiten in 2-Sekunden Intervalle, in denen jeweils mit beiden Spinrichtungen gezählt wird, unterdrückt.

Während der Messung lässt sich schon ein Testverfahren anwenden, das Mehrfachstreuung aufzeigt. Diese entsteht immer dann, wenn bei gegebener Kristallorientierung mehrere reziproke Gitterpunkte auf der Ewaldkugel liegen (Renninger, 1937). Durch die grosse Bandbreite $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-2}$ monochromatischer Neutronen ist die Wahrscheinlichkeit für solche Prozesse weitaus grösser als bei

Röntgenmessungen. Mit abnehmender Wellenlänge nimmt der Radius der Ewaldkugel zu und damit auch die Anzahl möglicher Mehrfachstreuungsprozesse.

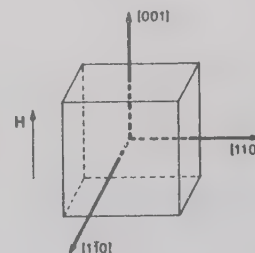
Ein einfacher Test auf Mehrfachstreuung besteht in einer Änderung der Kristallposition bei gleichem Streuwinkel, d.h. bei einer Drehung um den Streuvektor h . Verändert sich das Intensitätsverhältnis dabei signifikant, liegt vermutlich Mehrfachstreuung vor und der Messwert muss gesondert behandelt werden. Die Messroutine am D5 führt diesen Test aus, indem der R-Wert in mehreren Schritten unter Drehung des Kristalls um den Streuvektor bestimmt und die Resultate auf dem Messprotokoll graphisch ausgegeben werden. Somit sind signifikante Abweichungen vom statistischen Mittelwert sofort erkennbar. Bei allen von uns vorgenommenen Messungen konnten wir keine Mehrfachstreuung feststellen.

3.3.3 Messergebnisse von LuFe_2

Wegen der geringen magnetischen Anisotropie von LuFe_2 ist man bei der Wahl der Kristallorientierung parallel zum angelegten Feld keiner Beschränkung unterworfen. Mit einer Kristallplatte, deren lange Kanten parallel zu $(0\ 0\ 1)$ und $(1\ -1\ 0)$ geschnitten sind, konnten wir deshalb zwei Datensätze messen:

1. mit der Orientierung $[0\ 0\ 1]$ parallel zum Feld einen der Messung an HoFe_2 entsprechenden Datensatz,
2. mit der $[1\ -1\ 0]$ Orientierung parallel zum Feld einen Datensatz der $[1\ 1\ 0]$ -Ebene, in der alle Reflextypen vertreten sind.

Nebenstehende Abbildung zeigt die Zuordnung der Kristallachsen zur verwendeten Probe, die bei einem Feld von 17 kOe und einer Temperatur von 4,2 K untersucht wurde.



Bei allen Streuexperimenten benutzten wir Wellenlängen mit $\lambda = 0.84\ \text{\AA}$, $0.5\ \text{\AA}$, $0.42\ \text{\AA}$, wobei für $\lambda = 0.84\ \text{\AA}$ ein Erbiumfilter zur Unterdrückung des $\lambda/2$ -Beitrages vor den Detektor gesetzt wurde. In der $[0\ 0\ 1]$ Orientierung konnten in der Äquatorialebene 29 symmetrieunabhängige Reflexe bis zu einem $\sin\theta/\lambda = 1.45\ \text{\AA}^{-1}$ gemessen werden. Eine Reihe von Reflexen, die kleine Braggwinkel und grosse Intensitäten besitzen, wurde bei drei Wellenlängen gemessen, um eine anschliessende Extinktionskorrektur zu erleichtern. In der Äquatorialebene dieser Orientierung liegen nur Reflexe vom Typ 2, 5 und 6. Zu Vergleichszwecken mit HoFe_2 wurden deshalb noch aus der 2. Schicht die ersten 10 Reflexe vom Typ 2 - nur Streubeitrag des Eisens - gemessen. Mit 76 unabhängigen Reflexen bis zu einem maximalen Wert von $\sin\theta/\lambda = 1.12\ \text{\AA}^{-1}$

weist die Äquatorialebene der $[1 -1 0]$ Orientierung eine höhere Reflexdichte auf als in der $[0 0 1]$ Orientierung. Während der Auswertung dieser Daten ergab sich die Notwendigkeit, für einige der Reflexe, die besonders starke Extinktion zeigten, die R-Werte an einer dünneren Probe nochmals zu bestimmen. Dazu wurde aus der LuFe_2 Platte wie im Kapitel 3.1.2 beschrieben, zwei Plättchen mit 0.24 mm Dicke geschnitten. In den Tabellen 3-10 bis 3-13 sind die R-Werte aller gemessenen Reflexe aufgelistet.

3.3.4 Messergebnisse von HoFe_2

Wie die Magnetisierungsmessung von HoFe_2 zeigt (Kapitel 3.2.3), ist bei einem Magnetfeld von 17 kOe nur die $[0 0 1]$ Kristallrichtung in magnetischer Sättigung, sodass auch die Messung mit polarisierten Neutronen nur mit dieser Orientierung erfolgen kann.

Alle Reflexe sind bei einer Temperatur von 4.2 K in einem Magnetfeld von 17 kOe mit den Wellenlängen $\lambda = 0.84 \text{ \AA}$, $0.5 \text{ \AA}$ und $0.42 \text{ \AA}$ gemessen worden. Neben allen symmetrieunabhängigen Reflexen $(h k 0)$ in der Äquatorialebene bis zu einem maximalen $\sin\theta / \lambda = 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ wurden 10 Reflexe $(h k 2)$ vom Typ 2 in der 2. Schicht gemessen. Die R-Werte aller Reflexe sind in der Tabelle 3-14 angegeben.

3.4 Korrektur der Messdaten

Die im Kapitel 2.1.4 abgeleitete Formel für die 'flipping ratio'

$$R = \frac{F_N^2 + 2q^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2q^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}$$

gilt nur im Idealfall, bei einer realen Messung sind deshalb die nichtidealen Voraussetzungen zu berücksichtigen. Man kann diese Korrekturen in zwei Gruppen von instrument- und kristallabhängigen Termen einteilen. Nachfolgend erklären wir die auftretenden Korrekturen, eine detaillierte Aufstellung der benutzten Formeln ist im Anhang gegeben.

Zur Berechnung der nuklearen Strukturamplituden haben wir die in Tabelle 3-2 angegebenen Gitterkonstanten, Streulängen und thermischen Schwingungsparameter verwendet.

Tabelle 3-2:
Gitterkonstanten a, nukleare Streulängen b und thermische Schwingungsparameter B der untersuchten Verbindungen und Elemente

		a		Ref.				
HoFe ₂		7.302 Å		a.)				
LuFe ₂		7.222 Å		a.)				
Ho Lu Fe	b		Ref.		B		Ref.	
	[10 ⁻¹² cm]				[Å ²]			
	.81(2)		b.)		.15(5)		d.)	
	.73(2)		c.)		.15(5)		d.)	
	.954(5)		c.)		.25(5)		d.)	
Referenzen:								
a.)		Buschow, 1977						
b.)		Boucherle, Quezel, Schweizer, Tch��ou, 1979						
c.)		Bacon, 1975						
d.)		Schweizer, Boucherle, 1977						

3.4.1 Instrumentelle Einflüsse

Ein polarisierter Neutronenstrahl wird neben seiner Wellenlänge noch durch zwei weitere Grössen charakterisiert:

1. durch den Grad der Polarisation p, positiv oder negativ, je nach Polarisationsrichtung zum angelegten Feld
2. durch den Wirkungsgrad e der Spinumkehrereinheit, der zusammen mit p den Polarisationsgrad der invertierten Spinrichtung angibt.

Damit nimmt der Ausdruck für den R-Wert folgende Form an:

$$R = \frac{F_N^2 + 2pq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}{F_N^2 - 2peq^2 F_N F_M + q^2 F_M^2}$$

Diese Form der Korrektur gilt nur für den 'radio flipper', bei dem keine Spinumkehr für den im einfallenden Neutronenstrahl enthaltenen λ/2 Beitrag auftritt. Bei Verwendung eines 'cryo-flipper' (Tasset, 1980) treten noch zusätzliche λ/2 abhängige Korrekturterme im Nenner auf. Man bestimmt p und e für die jeweiligen Wellenlängen mit einer Messung der R-Werte zweier polarisierender Kristalle mit den j-Werten +1 und -1 (Brown und Forsyth, 1964). Die entsprechenden Werte, mit denen unsere gemessenen Daten zu korrigieren sind, haben wir in Tabelle 3-3 aufgelistet.

Tabelle 3-3:
Instrumentelle Grössen zur Korrektur der gemessenen R-Werte

Kristall	Orientierung	Wellen- länge [Å]	Kanal	Polari- sation	Spin- flipper	Filter	$\lambda/2$ - Beitrag
HoFe ₂	[0 0 1]	.84	A	-.978(6)	.990(2)	Erbium	.00011(3)
		.84	B	-.970(6)	.990(2)	Erbium	.00011(3)
		.50	A	-.982(7)	.987(2)	--	.0023(11)
		.50	B	-.960(7)	.984(2)	--	.0023(11)
		.42	A	-.978(7)	.973(3)	--	.0006(5)
		.42	B	-.945(7)	.973(3)	--	.0006(5)
LuFe ₂	A [0 0 1] [1 1 0]	.84	B	-.981(2)	.984(2)	Erbium	.00011(3)
		.50	B	-.982(2)	.980(2)	--	.0023(11)
		.42	B	-.980(2)	.969(2)	--	.0006(5)
LuFe ₂	B C [0 0 1] [1 1 0]	.84	B	-.979(1)	.977(1)	Erbium	.00011(3)
		.50	B	-.984(1)	.976(1)	--	.0023(11)
		.42	B	-.981(1)	.969(1)	--	.0006(5)

Die Angaben Kanal A und Kanal B beziehen sich auf die zwei am D5 vorhandenen Kollimator- und Verschlussrohre, die die Verbindung zwischen Reaktor und Monochromator herstellen und unterschiedliche Durchmesser aufweisen. Bedingt durch Dejustierung des Monochromators bleiben die Polarisationswerte nicht konstant und variieren deshalb zwischen den einzelnen zeitlich weit auseinander liegenden Messperioden.

b. Streubeitrag der halben Wellenlänge

Die Arbeitsweise eines Monochromators beruht auf der Selektion der gewünschten Wellenlänge aus dem weissen Spektrum des Neutronenstrahls durch Braggreflexion an Netzebenen ($h k l$), die der Braggschen Bedingung $n\lambda = 2d \sin\theta$ genügen. Gleichzeitig streut aber auch der Reflex ($2h 2k 2l$) mit der halben Wellenlänge in die gleiche Richtung. Ist dessen Strukturamplitude ungleich Null, so enthält die gemessene Intensität noch Beiträge von $\lambda/2$.

Das Wellenlängenspektrum der heissen Quelle am ILL hat ein relativ flaches Maximum im Bereich von $\lambda = 0.7 \text{ Å}$ (siehe Figur 2-1), es ist daher bei Messungen am D5 mit Wellenlängen über 0.7 Å ein nennenswerter Beitrag von $\lambda/2$ zu erwarten. Diesen störenden Term kann man mit Filtern abschwächen: einige Metalle besitzen gerade in diesem Energiebereich eine starke Resonanzabsorption für Neutronen, aber nur eine schwache der doppelten Wellenlänge. Das Element Erbium z.B. weist eine scharfe Absorptionskante bei $\lambda \approx 0.42 \text{ Å}$ auf und nur eine geringe Absorption für $\lambda = 0.84 \text{ Å}$. Die Absorptionskante schreibt daher dem Experimentator durch die Filtermaterialien bestimmte Wellenlängen vor.

Aus den integralen Intensitäten eines bei λ und $\lambda/2$ gemessenen Reflexes können die Neutronenflüsse $\Phi(\lambda)$ und $\Phi(\lambda/2)$ ermittelt werden, mit denen ein Korrekturterm C berechnet wird, der den im abgelenkten Strahl enthaltenen $\lambda/2$ Anteil der Intensität beschreibt (siehe Anhang).

3.4.2 Kristallabhängige Korrekturen

Die Beugung eines polarisierten Neutronenstrahls in einem Kristall wird hauptsächlich durch zwei Phänomene gestört:

- a. durch Depolarisation des Strahls innerhalb des Kristalls, bei der sich die Richtung des Neutronenspins teilweise umkehrt und die Polarisation des austretenden Strahls nicht mehr mit der des einfallenden übereinstimmt.
- b. durch Extinktion, eine durch den Realbau des Kristalls bedingte Abschwächung des gebeugten Strahls.

Diese Einflüsse sind für jeden Kristall unterschiedlich und können die Messergebnisse sehr stark verfälschen. Bis heute gibt es keine Theorie, die eine befriedigende Beschreibung beider Phänomene ermöglicht. Deshalb stützt man sich auf experimentell bestimmte Werte.

Depolarisation

In einer magnetisch gesättigten Probe sind die magnetischen Domänen alle parallel zum angelegten Feld ausgerichtet, jedoch können sich im Randbereich des Kristalls Inhomogenitäten ausbilden, in denen die Domänen von der angelegten Feldrichtung abweichen und zu Spinumklappprozessen führen, die den Polarisationsgrad des einfallenden Neutronenstrahls verringern. Man vermindert diesen Effekt durch polierte Oberflächen der zu untersuchenden Kristalle.

Experimentell wird die Depolarisation mit Hilfe eines zusätzlichen Monochromatorkristalls bestimmt und in den Polarisationsgrad eingerechnet. Bei den LuFe_2 -Proben fanden wir keine Depolarisation, für den HoFe_2 -Kristall ermittelten wir einen Wert von 0.6%.

3.4.3 Extinktion

Die Intensitäten von Strahlen, die an einer periodischen Struktur gebeugt werden, lassen sich nach der kinematischen oder dynamischen Theorie berechnen (Darwin, 1922; Kato, 1976). Das dynamische Modell beschreibt die Beugung in einem idealen Einkristall, in dem sich das Wellenfeld kohärent ausbreitet und einfallender und gebeugter Strahl miteinander interferieren. Die Intensität schwankt daher zwischen den beiden Strahlen hin und her, man spricht deshalb auch von Amplitudenkopplung. Das kinematische Modell basiert auf dem idealen Mosaikkristall, in dem die Streuung in so kleinen perfekten Bereichen stattfindet, dass die Wechselwirkung zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl vernachlässigbar ist. Ihre Intensitäten addieren sich, daher die Bezeichnung Intensitätskopplung. Bei einem Realkristall liegen die gemessenen Intensitäten zwischen diesen beiden Extremwerten, und man versucht in theoretischen Beschreibungen des Streuvorgangs durch Extinktionsmodelle diesen Effekt zu

berücksichtigen. Die beobachteten Intensitäten I_{exp} werden dabei durch einen Extinktionsfaktor y mit den theoretischen (kinematisch oder dynamisch) berechneten Intensitäten I verglichen.

$$I_{\text{exp}} = y I_{\text{theor}}$$

Die Extinktionskorrektur ist eine Funktion der Intensität, der Wellenlänge und der Dicke des untersuchten Kristalls. Ausgehend von der kinematischen Theorie entwickelte Darwin ein sogenanntes 'Mosaikmodell', das von Zachariasen (1945, 1967) und Becker, Coppens (1974) weiterentwickelt wurde. Kato schlug ein Modell vor, das von der dynamischen Theorie mit Takagi-Taupin Wellengleichungen ausgeht und die Störungen im Kristall als Mittelung über Intensitätsgruppen beschreibt. Diese Modellvorstellungen benutzen Parameter, deren physikalische Bedeutung sich quantitativ nicht eindeutig messbaren Größen zuordnen lässt. Das von Kato vorgeschlagene Modell konnte sich bis heute wegen seiner Komplexität und den zu starken Vereinfachungen nicht in der Anwendung durchsetzen. Die zitierten Autoren geben eine umfassende Ableitung des weitverbreiteten kinematischen Modells, von dem wir nachfolgend die Grundzüge und Anwendung auf Daten polarisierter Neutronenbeugung erläutern.

3.4.4 Mosaikmodell der Extinktion

Unter dem Mosaikmodell des Realkristalls versteht man ein Ensemble von kleinen perfekten Kristallblöcken, die untereinander eine leichte Abweichung ihrer Orientierungen aufweisen. Die Kristallblöcke sind dabei so gross, dass die kinematische Theorie noch anwendbar ist und die Extinktion als Faktor mit der theoretischen kinematischen Intensität I_{kin} verknüpft werden kann.

$$I_{\text{exp}} = y I_{\text{kin}}$$

Als Parameter gehen in y zwei Größen ein, eine mittlere Blockgrösse t und ein Verteilungskoeffizient g , der Aussagen über die Winkelverteilung $W(\Delta)$ der Blöcke gibt. Diese Verteilungen werden mit Lorentz- oder Gaussfunktionen angesetzt. Für eine gaussförmige Verteilung gilt:

$$W(\Delta) = \sqrt{2} g \exp(-2\pi^2 g^2 \Delta^2),$$

in der Δ die Abweichung vom mittleren Streuwinkel charakterisiert. Der Mosaikwinkel η berechnet sich aus g zu

$$g = 1/(2\sqrt{\pi}\eta).$$

Betrachten wir einen Wellenzug im Inneren eines Kristalls, so können wir uns die Beugung in zwei Schritten vorstellen, kohärente Primärextinktion y_p innerhalb der perfekten Bereiche und inkohärente Sekundärextinktion zwischen diesen Domänen. Die Sekundärextinktion ist somit auch eine Funktion der Primärextinktion, die im Ansatz berücksichtigt werden muss.

$$y_s = y_s(y_p, x_s)$$

Für einfache Kristallstrukturen kann eine Reihenentwicklung für y_s der Form

$$y_s = 1 + A_1 x_s + A_2 x_s^2 + \dots$$

mit $x = Q \alpha T$ angesetzt werden. T kennzeichnet den effektiven mittleren Weg der Neutronen durch den Kristall, Q ist der aus der Streutheorie bekannte Reflexionskoeffizient $= \frac{F^2 \lambda^3}{v^2 \sin 2\theta}$. Die A_i sind Koeffizienten, die von der

Geometrie des Kristalls abhängen, während in α die Parameter g und t eingehen. Mit einer gaussförmigen Winkelverteilung der Mosaikblöcke finden wir für

$$\alpha = \left[\left(\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

Nach Zachariasen unterscheidet man zwei Fälle von Extinktionstypen:

Typ I :	$\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} < \frac{1}{g}$	der Mosaikwinkel bestimmt das Extinktionsverhältnis
Typ II:	$\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} > \frac{1}{g}$	die Blockgrösse t bestimmt das Extinktionsverhältnis

Den in der Sekundärextinktion enthaltenen Anteil an Primärextinktion y_p beschreibt man durch eine Entwicklung bis zur 1. Ordnung der Sekundärextinktion

$$y_p = 1 - x_p = 1 - 2/3 Q \frac{t^2 \sin 2\theta}{\lambda}$$

Durch das Fehlen einer exakten dynamischen Beschreibung stellt dieser Ausdruck eine gute Näherung dar, sofern man annimmt, dass der Effekt der Primärextinktion gering ist.

3.4.5 Extinktion bei polarisierten Neutronen

Bei der Messung mit polarisierten Neutronen bestimmen wir die unabhängigen Intensitäten I^+ und I^- , die deswegen auch mit unterschiedlichen Extinktionsfaktoren y^+ und y^- behaftet sind. Es ergibt sich somit für die 'flipping ratio'

$$R_{\text{exp}} = R_{\text{kin}} \frac{y^+}{y^-} = R_{\text{kin}} y^{\text{tot}}$$

$$\text{mit } R_{\text{kin}} = \left(\frac{F_N + F_M}{F_N - F_M} \right)^2$$

Führen wir ein Streuexperiment mit $q^2 \neq 1$ aus, d.h. Streu- und Magnetisierungsvektor der Probe stehen nicht senkrecht aufeinander, so können einige der Neutronenspins innerhalb des Kristalls umklappen. Dies ist ein reversibler Prozess, ein Neutron mit Spin $+$ wird in den Zustand mit Spin $-$ gestreut, der anschliessend wieder in Spin $+$ zurückgestreut werden kann usw. Bonnet, Delapalme, Becker und Fuess (1976) fügten diesen Anteil in einer Näherung 1. Ordnung ein, in der die mittlere Weglänge nach der Streuung im Kristall eingeht.

3.4.6 Bestimmung der Extinktionsparameter aus den gemessenen R-Werten

Das hier vorgestellte Modell der Extinktion enthält die Parameter t und g , die von den physikalischen Eigenschaften des untersuchten Kristalls abhängen. Es ist bis heute nicht möglich, präzise Werte dieser Parameter oder des Mosaikwinkels theoretisch zu berechnen oder durch direkte Messungen zu erhalten. Man nutzt deshalb die Abhängigkeit der Parameter von den Messbedingungen aus und bestimmt die Parameter mittels einer Ausgleichsrechnung (Verfeinerung) aus Messwerten bei verschiedenen Messbedingungen. Hierzu können wir die Abhängigkeit der Extinktionsparameter von der Wellenlänge oder vom mittleren Weg durch den Kristall ausnutzen. Messungen mit unterschiedlichen Wellenlängen lassen sich in der Regel leichter ausführen als eine Variation der Kristalldicke, jedoch bieten beide Verfahren gewisse Vorteile. Für unpolarisierte Neutronenstreuung erfordert die Methode der Wellenlängenvariation eine Normalisierung der Resultate für die verschiedenen Wellenlängen und damit eine umfassende Auswertung der Messergebnisse. Im Gegensatz dazu bieten die polarisierten Neutronen mit ihrer Quotientenmethode eine direkte Vergleichsmöglichkeit zwischen den Messungen eines Reflexes $\vec{h}_i$ mit verschiedenen Wellenlängen λ_j . Die gemessenen $R(\vec{h}_i, \lambda_j)$ unterscheiden sich bezüglich der $\vec{h}_i$ nur in den magnetischen Formfaktoren $FM(\vec{h}_i)$ - die nuklearen $FN(\vec{h}_i)$ sind als bekannt vorausgesetzt - und den λ_j , in denen die Parameter t und g enthalten sind.

Misst man jeden Reflex $\vec{h}$ bei wenigstens zwei Wellenlängen oder unterschiedlichen Kristallgeometrien, können die magnetischen Strukturamplituden $FM(\vec{h}_i)$ als unabhängige und unbekannte Größen als Parameter der Verfeinerung mitverwendet werden. Aus dem Vergleich zwischen gemessenen Intensitätsverhältnissen R_{exp} und berechneten $R(FM, g, t)$ ermittelt man die Parameter $FM(\vec{h}_i)$, t und g , indem man mit speziellen Programmen (least square fit routines) die Funktion

$$\varphi = \sum_i w_i (R_{iexp} - R_{itheor} y^{tot})^2$$

minimalisiert. In ihr werden $FM(\vec{h}_i)$, t und g als freie Parameter variiert, als Wichtungsfunktion w_i setzen wir

$$1/w_i = \sigma_i^2 + \sum_i \Delta R_{in},$$

in denen die ΔR_{in} die numerisch bestimmten Fehler der einzelnen Messungen bezüglich der Instrumentfehler (Polarisation, Spinumkehr, etc.) darstellen. Die Güte der Verfeinerung wird durch den gewichteten Koeffizienten

$$G = \frac{\sum_i w_i (R_{iexp} - R_{itheor} y^{tot})^2}{R_{iexp}}$$

angegeben.

Das von uns benutzte Verfeinerungsprogramm berücksichtigt in der Reihenentwicklung von y_g nur Terme bis zur 1. Ordnung, dadurch reduziert sich der Anwendungsbereich auf schwache bis mittlere Extinktion. Ausserdem vernachlässigen wir die Primärextinktion. Die hohen Streulängen der Legierungselemente lassen vor allem für die Summenreflexe (Typ 3 und 6) starke Extinktionseffekte erwarten. Wir haben deshalb bei allen 5 Messreihen eine Extinktionskorrektur vorgenommen, die jeweils ermittelten Werte der Parameter sind in Tabelle 3-4 wiedergegeben, aus den Tabellen 3-5 bis 3-9 können die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Intensitätsverhältnissen $R(h)$ abgelesen werden.

Tabelle 3-4:
Verfeinerte Extinktionsparameter von LuFe_2 und HoFe_2

Kristall	Orient.	Anzahl		t [μm]	g [rad^{-1}]	η [min]	Güte	g t=10 μm
		Refl.	Param.					
HoFe_2	[0 0 1]	27	12	3.42(88)	268(57)	3.62(77)	.000142	
LuFe_2 A	[0 0 1]	33	14	9.4(1.8)	1290(240)	.79(16)	.000004	1220
	[1 1 0]	36	17	15.6(4)	690(50)	.73(4)	.000009	1328
LuFe_2 B	[0 0 1]	19	12	2.5(2.0)	2520(270)	.69(13)	.000037	1398
LuFe_2 C	[1 1 0]	46	20	8.3(1.1)	1230(230)	1.13(32)	.000076	856

Zum besseren Vergleich der Extinktionsparameter von LuFe_2 sind in der letzten Spalte die verfeinerten g-Werte bei festgehaltener Blockgrösse $t = 10 \mu\text{m}$ angegeben. Die hohe Korrelation zwischen den Parametern t und g gestattet ein solches Vorgehen.

Im Gegensatz zu HoFe_2 zeigt sich bei LuFe_2 ein weitaus stärkerer Extinktions-einfluss. Wegen der hohen Werte der Mosaikblockgrösse t liegt bei LuFe_2 Extinktion vom Typ 2 vor, die Blockgrösse dominiert vor dem Mosaikwinkel. In diesem Fall wächst der Einfluss der Primärextinktion, der im benutzten Modell nicht korrigiert wurde. Durch eine Verminderung der Kristalldicke konnte zwar die Sekundärextinktion gesenkt werden, auf die Primärextinktion hat dies aber keinen Einfluss. Im folgenden Kapitel zeigen wir, wie sich die Berechnung der magnetischen Strukturamplituden dadurch erschwert.

Tabelle 3-5:
Beobachtete und auf Extinktion korrigierte R-Werte von LuFe_2 .
Orientierung [1 1 0], Kristall A.

h	k	l	Wellen- länge [Å]	R_{exp}	R_{ber}	Diff.	y^+	y^-	y^{tot}
1	1	1	0.84	0.029(1)	0.028	-0.001	0.959	0.897	1.069
1	1	1	0.50	0.027(5)	0.037	0.010	0.986	0.964	1.023
1	1	1	0.42	0.024(2)	0.029	0.005	0.990	0.975	1.015
3	3	1	0.84	0.161(1)	0.162	0.000	0.984	0.916	1.074
3	3	1	0.42	0.155(4)	0.154	-0.001	0.997	0.983	1.014
1	1	7	0.50	0.517(9)	0.514	-0.003	0.997	0.994	1.003
1	1	7	0.42	0.504(8)	0.507	0.003	0.998	0.996	1.002
5	5	1	0.50	0.551(10)	0.544	-0.007	0.995	0.990	1.005
5	5	1	0.42	0.532(9)	0.538	0.005	0.996	0.992	1.004
2	2	0	0.84	1.005(1)	1.005	-0.000	0.861	0.862	0.999
2	2	0	0.42	1.003(2)	1.005	0.003	0.951	0.951	1.000
2	2	4	0.84	0.948(1)	0.947	-0.001	0.956	0.954	1.003
2	2	4	0.50	0.946(4)	0.946	0.001	0.985	0.984	1.001
2	2	4	0.42	0.941(3)	0.946	0.005	0.989	0.989	1.001
1	1	3	0.50	0.484(1)	0.479	-0.006	0.954	0.899	1.062
1	1	3	0.42	0.469(1)	0.471	0.002	0.968	0.929	1.042
1	1	5	0.84	0.701(1)	0.701	0.000	0.869	0.797	1.091
1	1	5	0.50	0.666(3)	0.661	-0.005	0.955	0.929	1.027
1	1	5	0.42	0.655(2)	0.657	0.002	0.968	0.950	1.019
3	3	3	0.50	0.698(3)	0.695	-0.003	0.944	0.916	1.030
3	3	3	0.42	0.689(2)	0.690	0.001	0.961	0.942	1.020
3	3	5	0.84	0.809(1)	0.810	0.001	0.854	0.809	1.055
3	3	5	0.50	0.782(4)	0.781	-0.001	0.951	0.936	1.016
3	3	5	0.42	0.780(2)	0.778	-0.002	0.966	0.956	1.011
2	2	2	0.50	0.378(1)	0.379	0.001	0.924	0.765	1.208
2	2	2	0.42	0.358(1)	0.358	-0.001	0.946	0.836	1.132
2	2	6	0.50	0.700(3)	0.698	-0.003	0.929	0.894	1.039
2	2	6	0.42	0.690(1)	0.691	0.000	0.950	0.926	1.026
0	0	4	0.50	0.210(2)	0.208	-0.001	0.983	0.922	1.066
0	0	4	0.42	0.203(1)	0.203	0.001	0.988	0.945	1.045
4	4	4	0.84	0.638(1)	0.638	-0.000	0.904	0.839	1.078
4	4	4	0.50	0.599(5)	0.606	0.008	0.972	0.952	1.021
4	4	4	0.42	0.603(2)	0.602	-0.000	0.980	0.967	1.014
0	0	12	0.84	0.969(9)	0.964	-0.005	0.936	0.933	1.003
0	0	12	0.50	0.965(19)	0.963	-0.002	0.979	0.978	1.001
0	0	12	0.42	0.949(15)	0.962	0.014	0.986	0.985	1.001

Tabelle 3-6:
Beobachtete und auf Extinktion korrigierte R-Werte von LuFe_2 .
Orientierung [1 1 0], Kristall C.

h	k	l	Wellen- länge [Å]	R_{exp}	R_{ber}	Diff.	y^+	y^-	y^{tot}
1	1	1	0.84	0.019(1)	0.018	-0.000	0.968	0.948	1.021
1	1	1	0.50	0.018(5)	0.026	0.008	0.990	0.982	1.008
1	1	1	0.42	0.009(5)	0.020	0.010	0.992	0.987	1.005
3	3	1	0.84	0.142(2)	0.143	0.000	0.993	0.964	1.030
3	3	1	0.50	0.141(19)	0.152	0.011	0.998	0.988	1.010
3	3	1	0.42	0.146(9)	0.142	-0.004	0.999	0.992	1.006
2	2	0	0.84	0.992(5)	0.993	0.001	0.934	0.933	1.001
2	2	0	0.50	0.989(5)	0.991	0.002	0.970	0.970	1.000
2	2	0	0.42	0.996(5)	0.992	-0.004	0.978	0.978	1.000
2	2	4	0.84	0.940(4)	0.939	-0.001	0.983	0.982	1.001
2	2	4	0.50	0.925(9)	0.939	0.014	0.994	0.994	1.000
2	2	4	0.42	0.964(17)	0.938	-0.025	0.996	0.996	1.000
1	1	3	0.84	0.462(2)	0.464	0.002	0.949	0.883	1.074
1	1	3	0.50	0.442(2)	0.442	-0.000	0.982	0.959	1.024
1	1	3	0.42	0.441(2)	0.440	-0.001	0.988	0.971	1.017
1	1	5	0.84	0.658(3)	0.653	-0.005	0.953	0.925	1.029
1	1	5	0.50	0.638(3)	0.640	0.001	0.984	0.974	1.010
1	1	5	0.42	0.629(5)	0.639	0.010	0.989	0.982	1.007
3	3	3	0.84	0.685(3)	0.689	0.003	0.930	0.894	1.040
3	3	3	0.50	0.673(3)	0.670	-0.003	0.978	0.967	1.012
3	3	3	0.42	0.670(5)	0.668	-0.002	0.985	0.977	1.008
3	3	5	0.84	0.785(4)	0.788	0.002	0.945	0.929	1.017
3	3	5	0.50	0.777(5)	0.778	0.001	0.982	0.977	1.005
3	3	5	0.42	0.789(8)	0.778	-0.011	0.988	0.984	1.004
5	5	3	0.84	0.845(5)	0.846	0.000	0.904	0.884	1.023
5	5	3	0.50	0.832(7)	0.832	-0.001	0.972	0.966	1.006
2	2	2	0.50	0.321(1)	0.319	-0.001	0.969	0.899	1.078
2	2	2	0.42	0.313(1)	0.314	0.001	0.978	0.929	1.052
2	2	6	0.84	0.700(4)	0.703	0.002	0.925	0.889	1.040
2	2	6	0.50	0.685(4)	0.683	-0.002	0.975	0.963	1.013
2	2	6	0.42	0.682(5)	0.682	-0.001	0.983	0.974	1.009
2	2	10	0.84	0.941(5)	0.950	0.009	0.931	0.927	1.004
2	2	10	0.50	0.960(6)	0.947	-0.014	0.978	0.977	1.001
6	6	6	0.84	0.968(6)	0.976	0.008	0.862	0.857	1.005
6	6	6	0.50	0.993(11)	0.972	-0.021	0.970	0.969	1.001
0	0	4	0.84	0.205(1)	0.202	-0.004	0.981	0.915	1.072
0	0	4	0.50	0.189(2)	0.195	0.006	0.994	0.971	1.024
0	0	4	0.42	0.184(1)	0.192	0.008	0.995	0.979	1.016
4	4	4	0.84	0.611(3)	0.614	0.003	0.961	0.936	1.028
4	4	4	0.50	0.611(6)	0.603	-0.008	0.989	0.982	1.007
4	4	0	0.50	0.693(3)	0.695	0.002	0.882	0.817	1.080
4	4	0	0.42	0.685(3)	0.683	-0.002	0.909	0.859	1.058
0	0	8	0.84	0.848(4)	0.859	0.011	0.861	0.833	1.034
0	0	8	0.50	0.845(3)	0.839	-0.007	0.954	0.944	1.010
4	4	8	0.84	0.949(4)	0.953	0.004	0.836	0.826	1.012
4	4	8	0.50	0.949(5)	0.944	-0.005	0.952	0.949	1.003

Tabelle 3-7:
Beobachtete und auf Extinktion korrigierte R-Werte von LuFe_2 .
Orientierung [0 0 1], Kristall A.

h	k	l	Wellen- länge [Å]	R_{exp}	R_{ber}	Diff.	y^+	y^-	y^{tot}
2	2	0	0.84	0.992(0)	0.992	-0.000	0.944	0.943	1.001
2	2	0	0.50	0.991(2)	0.990	-0.002	0.980	0.980	1.000
2	2	0	0.42	0.987(2)	0.991	0.004	0.986	0.986	1.000
6	2	0	0.84	1.003(1)	1.003	0.000	0.966	0.966	1.000
6	2	0	0.50	1.004(2)	1.003	-0.001	0.989	0.989	1.000
6	2	0	0.42	1.003(4)	1.003	0.000	0.992	0.992	1.000
6	6	0	0.84	0.948(2)	0.946	-0.001	0.975	0.973	1.002
6	6	0	0.50	0.948(4)	0.946	-0.002	0.992	0.992	1.000
6	6	0	0.42	0.934(6)	0.946	0.012	0.995	0.994	1.000
10	2	0	0.84	0.979(4)	0.974	-0.005	0.968	0.967	1.001
10	2	0	0.50	0.970(6)	0.974	0.004	0.992	0.992	1.000
10	2	0	0.42	0.959(10)	0.974	0.015	0.995	0.994	1.000
10	6	0	0.84	1.051(10)	1.051	-0.000	0.974	0.976	0.999
10	6	0	0.50	1.045(16)	1.051	0.006	0.993	0.994	1.000
10	6	0	0.42	1.058(17)	1.052	-0.006	0.995	0.996	1.000
4	0	0	0.84	0.254(1)	0.254	-0.000	0.935	0.709	1.318
4	0	0	0.50	0.214(2)	0.213	-0.001	0.979	0.903	1.083
4	0	0	0.42	0.206(1)	0.206	0.001	0.985	0.932	1.056
8	4	0	0.84	0.828(4)	0.817	-0.011	0.945	0.931	1.014
8	4	0	0.50	0.808(5)	0.810	0.002	0.983	0.979	1.004
8	4	0	0.42	0.795(5)	0.809	0.014	0.989	0.986	1.003
12	0	0	0.84	0.953(7)	0.959	0.006	0.859	0.852	1.008
12	0	0	0.50	0.951(4)	0.952	0.001	0.982	0.981	1.001
12	0	0	0.84	0.961(6)	0.954	-0.007	0.944	0.941	1.003
4	4	0	0.50	0.716(1)	0.717	0.001	0.885	0.829	1.068
4	4	0	0.42	0.704(1)	0.703	-0.001	0.919	0.880	1.045
8	0	0	0.50	0.853(4)	0.855	0.002	0.872	0.845	1.031
8	0	0	0.42	0.849(4)	0.847	-0.002	0.913	0.895	1.020
8	8	0	0.84	0.997(1)	0.996	-0.001	0.717	0.716	1.002
8	8	0	0.50	0.990(5)	0.995	0.004	0.923	0.923	1.001
8	8	0	0.42	0.987(5)	0.994	0.007	0.947	0.947	1.000
12	4	0	0.50	1.001(8)	1.003	0.001	0.923	0.924	1.000
12	4	0	0.42	1.004(8)	1.003	-0.001	0.949	0.949	1.000

Tabelle 3-8:
Beobachtete und auf Extinktion korrigierte R-Werte von LuFe_2 .
Orientierung [0 0 1], Kristall B.

h	k	l	Wellen- länge [Å]	R_{exp}	R_{ber}	Diff.	y^+	y^-	y^{tot}
4	0	0	0.84	0.197(1)	0.197	-0.000	0.972	0.869	1.119
4	0	0	0.50	0.183(2)	0.184	0.001	0.991	0.954	1.038
4	0	0	0.42	0.182(2)	0.181	-0.001	0.993	0.968	1.026
8	4	0	0.84	0.807(23)	0.805	-0.003	0.977	0.971	1.006
8	4	0	0.50	0.800(42)	0.802	0.002	0.993	0.992	1.002
8	4	0	0.42	0.795(42)	0.801	0.007	0.995	0.994	1.001
12	0	0	0.84	0.959(68)	0.966	0.007	0.935	0.932	1.003
12	0	0	0.50	0.934(82)	0.964	0.030	0.992	0.992	1.000
12	0	0	0.42	1.199(202)	0.964	-0.235	0.995	0.995	1.000
4	4	0	0.50	0.669(3)	0.670	0.001	0.952	0.926	1.028
4	4	0	0.42	0.668(4)	0.666	-0.002	0.966	0.948	1.019
8	0	0	0.50	0.843(6)	0.846	0.003	0.944	0.933	1.012
8	0	0	0.42	0.850(9)	0.843	-0.007	0.962	0.955	1.008
8	8	0	0.84	0.988(13)	0.985	-0.003	0.884	0.882	1.002
8	8	0	0.50	0.968(21)	0.984	0.016	0.971	0.971	1.001
8	8	0	0.42	1.009(35)	0.984	-0.025	0.981	0.980	1.000
12	4	0	0.84	0.984(17)	0.995	0.011	0.829	0.828	1.001
12	4	0	0.50	1.004(28)	0.994	-0.010	0.970	0.970	1.000
12	4	0	0.42	1.029(46)	0.994	-0.035	0.981	0.981	1.000

Tabelle 3-9:
Beobachtete und auf Extinktion korrigierte R-Werte von HoFe_2 .
Orientierung 0 0 1

h	k	l	Wellen- länge [Å]	R_{exp}	R_{ber}	Diff.	y^+	y^-	y^{tot}
2	2	0	0.84	0.242(2)	0.243	0.001	0.976	0.906	1.077
2	2	0	0.50	0.232(3)	0.231	-0.001	0.992	0.967	1.026
2	2	0	0.42	0.232(3)	0.232	-0.001	0.994	0.977	1.018
6	2	0	0.84	0.076(3)	0.074	-0.003	0.994	0.970	1.025
6	2	0	0.50	0.072(3)	0.073	0.000	0.998	0.990	1.008
6	2	0	0.42	0.067(4)	0.073	0.006	0.999	0.993	1.006
6	6	0	0.84	0.022(3)	0.023	0.001	0.991	0.982	1.009
6	6	0	0.50	0.028(6)	0.024	-0.004	0.997	0.994	1.003
4	0	0	0.84	5.195(83)	5.237	0.042	0.873	0.970	0.900
4	0	0	0.50	5.561(08)	5.607	0.047	0.957	0.990	0.967
4	0	0	0.42	5.580(05)	5.460	-0.120	0.970	0.992	0.978
8	4	0	0.84	27.605(2.4)	26.899	-0.706	0.982	0.992	0.990
8	4	0	0.50	23.229(3.8)	25.301	2.072	0.994	0.997	0.997
12	0	0	0.84	6.623(75)	6.149	-0.474	0.988	0.997	0.991
12	0	0	0.50	5.240(38)	5.673	0.433	0.997	0.999	0.998
4	4	0	0.84	0.167(3)	0.168	0.001	0.979	0.899	1.089
4	4	0	0.50	0.160(3)	0.158	-0.002	0.993	0.965	1.029
4	4	0	0.42	0.159(3)	0.159	0.000	0.995	0.976	1.020
8	0	0	0.84	0.280(3)	0.280	0.000	0.976	0.914	1.067
8	0	0	0.50	0.263(3)	0.267	0.004	0.993	0.973	1.020
8	0	0	0.42	0.273(3)	0.268	-0.005	0.995	0.982	1.013
8	8	0	0.84	0.481(3)	0.480	-0.000	0.978	0.953	1.026
8	8	0	0.50	0.473(4)	0.471	-0.002	0.993	0.986	1.008
8	8	0	0.42	0.458(9)	0.473	0.014	0.995	0.990	1.005
12	4	0	0.84	0.569(3)	0.569	0.000	0.974	0.953	1.022
12	4	0	0.50	0.560(6)	0.559	-0.001	0.993	0.987	1.006
12	4	0	0.42	0.559(10)	0.561	0.002	0.995	0.991	1.004

3.4.7 Korrigierte Strukturamplituden FM(h)

Mit den im vorigen Kapitel berechneten Extinktionsparametern sind alle notwendigen Korrekturterme vorhanden, um aus den experimentell bestimmten $R(\vec{h})$ -Werten die Gamma-Werte $j(\vec{h})$ zu bestimmen. Aus ihnen ergibt sich die magnetische Strukturamplitude $FM(h)$ gemäss der Formel $j(\vec{h}) = \frac{FM(\vec{h})}{FN(\vec{h})}$. Im Anhang geben wir eine detaillierte Formel zur Berechnung von $j(\vec{h})$, in der die in Tabelle 3-3 aufgeführten instrumentellen Korrekturterme verwendet werden. Die so berechneten Strukturamplituden sind in den Tabellen 3-10 bis 3-14 für die einzelnen Messreihen von $LuFe_2$ und $HoFe_2$ wiedergegeben. Zusätzlich sind die Extinktionsfaktoren y^+ , y^- und y^{tot} , aus denen sich die Grössenordnung der Extinktionskorrektur ablesen lässt, aufgeführt. Alle mit '*' gekennzeichneten Reflexe sind in der anschliessend vorgenommenen Mittelung nicht berücksichtigt (Begründung nachfolgend im Text).

Tabelle 3-11:
R-Werte und korrigierte Streuamplituden aller Reflexe von $LuFe_2$,
gemessen mit der Orientierung [0 0 1] parallel zum angelegten Feld,
Kristall B.

	h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	R_{exp}	FM [μ _B /E.Z.]	y^+	y^-	y^{tot}
	4	0	0	0.84	0.28	0.197(1)	14.52(31)	0.97	0.86	1.13
	4	0	0	0.50	0.28	0.183(2)	14.53(30)	0.99	0.95	1.04
	4	0	0	0.42	0.28	0.182(3)	14.43(31)	0.99	0.97	1.03
	8	4	0	0.84	0.62	0.807(23)	1.76(23)	0.97	0.96	1.01
	8	4	0	0.50	0.62	0.800(43)	1.81(42)	0.99	0.99	1.00
	8	4	0	0.42	0.62	0.795(43)	1.86(42)	0.99	0.99	1.00
*	12	0	0	0.84	0.83	0.959(68)	0.32(50)	0.90	0.90	1.00
	12	0	0	0.50	0.83	0.934(82)	0.50(67)	0.99	0.99	1.00
	12	0	0	0.42	0.83	1.199(202)	-1.33(1.1)	0.99	0.99	1.00
	4	4	0	0.84	0.39	0.689(3)	9.30(33)	0.85	0.76	1.12
	4	4	0	0.50	0.39	0.669(4)	8.34(15)	0.95	0.92	1.03
	4	4	0	0.42	0.39	0.668(5)	8.23(16)	0.96	0.95	1.02
	8	0	0	0.84	0.55	0.843(5)	4.73(22)	0.75	0.69	1.09
	8	0	0	0.50	0.55	0.843(6)	3.45(14)	0.94	0.92	1.01
	8	0	0	0.42	0.55	0.850(9)	3.21(20)	0.96	0.95	1.01
	8	8	0	0.84	0.78	0.988(13)	0.24(22)	0.85	0.85	1.00
	8	8	0	0.50	0.78	0.968(21)	0.59(38)	0.96	0.96	1.00
	8	8	0	0.42	0.78	1.009(36)	-0.15(61)	0.97	0.97	1.00
	12	4	0	0.84	0.88	0.984(18)	0.34(26)	0.76	0.76	1.01
	12	4	0	0.50	0.88	1.004(28)	-0.07(47)	0.96	0.96	1.00
	12	4	0	0.42	0.88	1.029(47)	-0.50(75)	0.97	0.97	1.00

Tabelle 3-10:
R-Werte und korrigierte Streuamplituden aller Reflexe von LuFe_2 ,
gemessen mit der Orientierung [0 0 1] parallel zum angelegten Feld,
Kristall A

h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	R _{exp}	FM [μ _B /E.Z.]	y ⁺	y ⁻	y ^{tot}	
2	2	0	0.84	0.20	0.994(1)	-0.04(1)	0.95	0.95	1.00	
2	2	0	0.84	0.20	0.992(1)	-0.05(1)	0.95	0.95	1.00	
2	2	0	0.50	0.20	0.991(2)	-0.04(2)	0.98	0.98	1.00	
2	2	0	0.42	0.20	0.987(2)	-0.07(2)	0.99	0.99	1.00	
6	2	0	0.84	0.44	1.003(2)	-0.02(1)	0.97	0.97	1.00	
6	2	0	0.50	0.44	1.004(3)	-0.02(2)	0.99	0.99	1.00	
6	2	0	0.42	0.44	1.003(4)	-0.02(3)	0.99	0.99	1.00	
6	6	0	0.84	0.59	0.948(3)	-0.29(2)	0.97	0.97	1.00	
6	6	0	0.50	0.59	0.948(4)	-0.29(3)	0.99	0.99	1.00	
6	6	0	0.42	0.59	0.934(7)	-0.37(4)	0.99	0.99	1.00	
10	2	0	0.84	0.71	0.976(5)	-0.13(3)	0.96	0.96	1.00	
10	2	0	0.84	0.71	0.996(11)	-0.02(6)	0.96	0.96	1.00	
10	2	0	0.50	0.71	0.970(6)	-0.16(4)	0.99	0.99	1.00	
10	2	0	0.42	0.71	0.958(10)	-0.22(6)	0.99	0.99	1.00	
10	6	0	0.84	0.81	1.051(11)	-0.26(5)	0.97	0.97	1.00	
10	6	0	0.50	0.81	1.045(17)	-0.23(9)	0.99	0.99	1.00	
10	6	0	0.42	0.81	1.058(17)	-0.29(9)	0.99	0.99	1.00	
10	10	0	0.50	0.98	0.978(12)	-0.11(6)	0.99	0.99	1.00	
14	2	0	0.50	0.98	1.036(16)	-0.17(8)	0.99	0.99	1.00	
14	6	0	0.50	1.05	0.997(17)	-0.01(9)	0.99	0.99	1.00	
14	10	0	0.50	1.19	0.997(20)	0.02(10)	0.99	0.99	1.00	
18	2	0	0.50	1.25	0.998(26)	-0.01(12)	0.99	0.99	1.00	
18	6	0	0.50	1.31	1.029(33)	-0.12(14)	0.99	0.99	1.00	
14	14	0	0.50	1.37	1.008(10)	0.03(5)	0.99	0.99	1.00	
18	10	0	0.50	1.43	1.085(41)	0.34(16)	0.99	0.99	1.00	
22	2	0	0.50	1.53	0.709(107)	1.36(55)	0.98	0.98	1.00	
2	2	2	0.50	0.24	0.537(1)	15.32(34)	0.92	0.85	1.09	
6	2	2	0.50	0.46	0.722(1)	5.33(9)	0.94	0.91	1.03	
6	6	2	0.50	0.60	0.885(2)	1.81(4)	0.94	0.94	1.01	
10	2	2	0.50	0.72	0.940(3)	0.86(4)	0.94	0.93	1.00	
10	6	2	0.50	0.82	0.991(4)	0.12(5)	0.95	0.95	1.00	
14	2	2	0.50	0.99	1.007(5)	-0.09(6)	0.94	0.94	1.00	
10	10	2	0.50	0.99	1.033(6)	-0.40(7)	0.95	0.95	1.00	
14	6	2	0.50	1.06	1.020(6)	-0.23(7)	0.95	0.95	1.00	
4	0	0	0.84	0.28	0.256(0)	13.44(44)	0.93	0.72	1.29	
4	0	0	0.50	0.28	0.216(0)	13.57(29)	0.98	0.91	1.08	
4	0	0	0.42	0.28	0.206(0)	13.69(28)	0.98	0.93	1.05	
8	4	0	0.84	0.62	0.828(5)	1.60(6)	0.93	0.92	1.02	
8	4	0	0.50	0.62	0.808(6)	1.74(7)	0.98	0.97	1.00	
8	4	0	0.42	0.62	0.795(6)	1.87(7)	0.99	0.98	1.00	
12	0	0	0.84	0.83	0.953(8)	0.41(6)	0.80	0.79	1.01	
12	0	0	0.84	0.83	0.945(50)	0.48(33)	0.80	0.79	1.01	
12	0	0	0.50	0.83	0.951(4)	0.37(4)	0.97	0.97	1.00	
12	0	0	0.42	0.83	0.961(6)	0.29(5)	0.98	0.98	1.00	
12	8	0	0.50	1.00	1.054(11)	-0.35(7)	0.98	0.98	1.00	
16	4	0	0.50	1.14	1.021(10)	-0.12(6)	0.98	0.98	1.00	
16	12	0	0.50	1.38	1.051(17)	-0.24(8)	0.98	0.98	1.00	
20	0	0	0.50	1.38	1.002(19)	-0.01(9)	0.95	0.95	1.00	
20	8	0	0.50	1.49	1.035(24)	-0.15(10)	0.98	0.98	1.00	
*	4	4	0	0.84	0.39	0.780(1)	18.16(2.5)	0.73	0.34	2.17
	4	4	0	0.50	0.39	0.718(2)	7.67(25)	0.88	0.82	1.07
	4	4	0	0.42	0.39	0.705(2)	7.65(18)	0.91	0.88	1.04
	8	0	0	0.84	0.55	0.893(9)	4.59(45)	0.48	0.38	1.27
	8	0	0	0.84	0.55	0.886(1)	2.22(2)	0.44	0.41	1.08
	8	0	0	0.50	0.55	0.854(4)	3.53(14)	0.86	0.83	1.03
	8	0	0	0.42	0.55	0.849(4)	3.46(12)	0.90	0.88	1.02
	8	8	0	0.84	0.78	0.997(1)	0.09(2)	0.63	0.63	1.00
	8	8	0	0.50	0.78	0.990(5)	0.19(9)	0.90	0.90	1.00
	8	8	0	0.42	0.78	0.987(5)	0.24(9)	0.93	0.93	1.00
	12	4	0	0.84	0.88	1.005(5)	-0.17(6)	0.48	0.49	0.99
	12	4	0	0.50	0.88	1.001(8)	-0.03(13)	0.89	0.89	1.00
	12	4	0	0.42	0.88	1.004(8)	-0.08(14)	0.93	0.93	1.00
	16	0	0	0.50	1.11	0.997(10)	0.05(14)	0.85	0.85	1.00
	12	12	0	0.50	1.17	1.021(11)	-0.33(15)	0.90	0.91	1.00
	16	8	0	0.50	1.24	1.017(11)	-0.26(15)	0.90	0.90	1.00
	20	4	0	0.50	1.41	1.018(10)	-0.25(12)	0.85	0.86	1.00

Tabelle 3-12:
R-Werte und korrigierte Streuamplituden aller Reflexe von LuFe_2 ,
gemessen mit der Orientierung [1 1 0] parallel zum angelegten Feld,
Kristall A

h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	R _{exp}	FM [μ _B /E.Z.]	y ⁺	y ⁻	y ^{tot}
1	1	1	0.84	0.12	0.029(0)	9.99(35)	0.96	0.90	1.07
1	1	1	0.50	0.12	0.026(0)	11.01(78)	0.98	0.96	1.02
1	1	1	0.42	0.12	0.024(0)	10.56(45)	0.99	0.97	1.01
3	3	1	0.84	0.30	0.161(1)	-5.77(21)	0.98	0.92	1.07
3	3	1	0.50	0.30	0.169(2)	-5.70(23)	0.99	0.97	1.02
3	3	1	0.42	0.30	0.155(2)	-5.78(21)	1.00	0.98	1.01
1	1	7	0.84	0.49	0.535(3)	-1.91(8)	0.99	0.98	1.01
1	1	7	0.50	0.49	0.517(8)	-2.06(9)	1.00	0.99	1.00
1	1	7	0.42	0.49	0.504(8)	-2.10(10)	1.00	1.00	1.00
5	5	1	0.84	0.49	0.571(3)	1.73(7)	0.99	0.98	1.01
5	5	1	0.50	0.49	0.551(9)	1.88(9)	0.99	0.99	1.00
5	5	1	0.42	0.49	0.532(9)	1.94(9)	1.00	0.99	1.00
3	3	7	0.84	0.57	0.711(8)	1.02(5)	0.99	0.98	1.00
1	1	9	0.84	0.63	0.744(8)	0.86(5)	0.99	0.99	1.00
3	3	9	0.84	0.69	0.893(9)	-0.32(3)	0.99	0.99	1.00
5	5	7	0.84	0.69	0.899(11)	-0.30(4)	0.98	0.98	1.00
7	7	1	0.84	0.69	0.823(9)	-0.55(4)	0.99	0.98	1.00
5	5	9	0.84	0.79	1.059(22)	-0.15(6)	0.98	0.98	1.00
7	7	7	0.84	0.84	1.141(16)	-0.34(4)	0.98	0.98	1.00
9	9	1	0.84	0.88	0.992(11)	0.02(3)	0.99	0.99	1.00
7	7	9	0.50	0.93	1.103(28)	0.24(7)	0.99	1.00	1.00
9	9	7	0.50	1.01	1.007(35)	0.02(8)	0.99	0.99	1.00
1	1	15	0.50	1.04	0.991(41)	-0.02(10)	1.00	1.00	1.00
3	3	15	0.50	1.08	1.009(9)	-0.02(2)	1.00	1.00	1.00
9	9	9	0.50	1.08	1.049(11)	-0.10(3)	0.99	0.99	1.00
11	11	1	0.50	1.08	1.012(9)	0.03(2)	1.00	1.00	1.00
2	2	0	0.84	0.20	1.005(1)	0.04(1)	0.87	0.87	1.00
2	2	0	0.50	0.20	0.997(3)	-0.00(2)	0.94	0.94	1.00
2	2	0	0.42	0.20	1.003(3)	0.02(2)	0.95	0.95	1.00
2	2	4	0.84	0.34	0.948(1)	0.31(2)	0.96	0.95	1.00
2	2	4	0.50	0.34	0.946(5)	0.31(3)	0.99	0.98	1.00
2	2	4	0.42	0.34	0.941(4)	0.34(3)	0.99	0.99	1.00
2	2	8	0.84	0.59	1.033(10)	0.18(6)	0.96	0.96	1.00
6	6	0	0.84	0.59	0.942(10)	-0.33(6)	0.96	0.96	1.00
6	6	4	0.84	0.65	0.985(10)	0.08(6)	0.95	0.95	1.00
6	6	8	0.84	0.81	1.078(13)	0.40(6)	0.93	0.93	0.99
2	2	12	0.84	0.85	0.988(10)	0.06(5)	0.96	0.96	1.00
10	10	0	0.50	0.98	0.925(12)	-0.38(7)	0.99	0.99	1.00
6	6	12	0.50	1.02	0.943(15)	0.28(8)	0.99	0.99	1.00
10	10	4	0.50	1.02	1.007(23)	-0.03(11)	0.99	0.99	1.00
2	2	16	0.50	1.12	1.007(15)	0.03(7)	0.99	0.99	1.00
1	1	3	0.84	0.23	0.546(1)	-8.66(14)	0.87	0.72	1.21
1	1	3	0.50	0.23	0.484(2)	-8.56(10)	0.95	0.90	1.06
1	1	3	0.42	0.23	0.469(1)	-8.76(10)	0.97	0.93	1.04
1	1	5	0.84	0.36	0.701(1)	4.73(7)	0.87	0.80	1.09
1	1	5	0.50	0.36	0.666(3)	4.70(8)	0.95	0.93	1.03
1	1	5	0.42	0.36	0.655(2)	4.82(6)	0.97	0.95	1.02
3	3	3	0.84	0.36	0.730(1)	4.58(8)	0.83	0.74	1.12
3	3	3	0.50	0.36	0.698(4)	4.21(7)	0.94	0.92	1.03
3	3	3	0.42	0.36	0.689(2)	4.28(6)	0.96	0.94	1.02
3	3	5	0.84	0.45	0.810(1)	-2.79(4)	0.85	0.80	1.05
3	3	5	0.50	0.45	0.782(4)	-2.79(6)	0.95	0.93	1.02
3	3	5	0.42	0.45	0.780(2)	-2.79(5)	0.96	0.95	1.01
5	5	3	0.84	0.53	0.860(2)	-2.39(6)	0.75	0.69	1.09
5	5	5	0.84	0.60	0.980(10)	0.28(9)	0.76	0.75	1.01
7	7	3	0.84	0.72	1.009(10)	-0.11(9)	0.83	0.83	1.00
1	1	11	0.84	0.77	0.983(10)	-0.19(9)	0.85	0.85	1.00
7	7	5	0.84	0.77	0.984(10)	-0.19(9)	0.82	0.82	1.00
3	3	11	0.84	0.82	0.991(10)	0.10(10)	0.84	0.84	1.00
1	1	13	0.84	0.91	0.990(10)	0.11(9)	0.85	0.84	1.00
5	5	11	0.84	0.91	1.044(11)	0.48(9)	0.79	0.80	0.99
9	9	3	0.84	0.91	0.984(10)	-0.18(9)	0.85	0.85	1.00
3	3	13	0.50	0.95	1.009(10)	0.09(9)	0.95	0.95	1.00
9	9	5	0.50	0.95	1.026(10)	-0.25(9)	0.93	0.93	1.00
5	5	13	0.50	1.02	1.017(10)	-0.16(9)	0.95	0.95	1.00
7	7	11	0.50	1.02	1.055(10)	-0.50(9)	0.95	0.95	1.00
11	11	3	0.50	1.10	1.016(10)	-0.14(8)	0.95	0.95	1.00

h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\sin\theta/\lambda$ [Å ⁻¹]	R_{exp}	FM [μ _B /E.Z.]	y^+	y^-	y^{tot}	
2	2	2	0.84	0.24	0.445(1)	19.54(41)	0.78	0.33	2.34	
2	2	2	0.50	0.24	0.378(1)	16.03(15)	0.92	0.77	1.20	
2	2	2	0.42	0.24	0.358(1)	16.05(12)	0.95	0.84	1.13	
2	2	6	0.84	0.46	0.741(1)	6.06(9)	0.78	0.67	1.17	
2	2	6	0.50	0.46	0.700(4)	5.39(8)	0.92	0.89	1.04	
2	2	6	0.42	0.46	0.690(1)	5.46(5)	0.95	0.92	1.03	
6	6	2	0.84	0.60	0.901(9)	2.12(11)	0.71	0.67	1.07	
2	2	10	0.84	0.72	0.951(3)	0.84(3)	0.75	0.74	1.02	
2	2	10	0.84	0.72	0.950(9)	0.87(11)	0.75	0.74	1.02	
6	6	6	0.84	0.72	0.980(3)	0.54(4)	0.56	0.55	1.03	
6	6	6	0.84	0.72	0.977(10)	0.64(9)	0.56	0.54	1.04	
6	6	10	0.84	0.91	1.046(11)	-0.95(9)	0.52	0.55	0.95	
6	6	10	0.50	0.91	1.004(10)	-0.05(11)	0.91	0.91	1.00	
6	6	10	0.42	0.91	1.009(9)	-0.11(11)	0.94	0.94	1.00	
2	2	14	0.50	0.99	0.995(10)	0.07(12)	0.92	0.92	1.00	
10	10	2	0.50	0.99	1.016(7)	-0.20(8)	0.91	0.91	1.00	
10	10	6	0.50	1.06	1.045(11)	-0.52(11)	0.90	0.90	1.00	
0	0	4	0.84	0.28	0.253(1)	13.00(27)	0.95	0.79	1.20	
0	0	4	0.50	0.28	0.210(1)	13.66(28)	0.98	0.92	1.06	
0	0	4	0.42	0.28	0.203(1)	13.75(27)	0.99	0.95	1.04	
4	4	4	0.84	0.48	0.638(1)	4.32(10)	0.89	0.83	1.08	
4	4	4	0.50	0.48	0.599(5)	4.46(11)	0.97	0.95	1.02	
4	4	4	0.42	0.48	0.603(2)	4.35(10)	0.98	0.96	1.01	
0	0	12	0.84	0.83	0.969(10)	0.24(7)	0.90	0.90	1.00	
0	0	12	0.50	0.83	0.965(20)	0.26(15)	0.97	0.97	1.00	
0	0	12	0.42	0.83	0.949(16)	0.39(12)	0.98	0.98	1.00	
8	8	4	0.84	0.83	1.010(10)	-0.08(7)	0.90	0.90	1.00	
8	8	4	0.50	0.83	1.018(11)	-0.13(8)	0.95	0.95	1.00	
8	8	4	0.50	0.83	1.053(22)	-0.39(15)	0.95	0.95	1.00	
8	8	4	0.42	0.83	0.958(17)	0.33(13)	0.96	0.96	1.00	
4	4	12	0.50	0.92	1.031(14)	-0.21(10)	0.97	0.97	1.00	
4	4	0	0.84	0.39	0.761(1)	16.05(54)	0.42	0.03	13.52	
4	4	0	0.50	0.39	0.735(2)	11.31(31)	0.75	0.55	1.35	
4	4	0	0.42	0.39	0.716(2)	9.66(20)	0.80	0.67	1.19	
0	0	8	0.84	0.55	0.891(8)	8.26(30)	0.61	0.41	1.48	
4	4	8	0.84	0.68	0.969(2)	2.61(10)	0.50	0.43	1.16	
4	4	8	0.84	0.68	0.962(9)	3.15(15)	0.50	0.42	1.20	
*	8	8	0	0.84	0.78	0.999(3)	0.05(3)	0.51	0.50	1.00
8	8	0	0.84	0.78	1.017(10)	-0.76(11)	0.50	0.51	0.96	
8	8	8	0.50	0.96	1.046(11)	-0.89(15)	0.78	0.79	0.99	

Tabelle 3-13:
R-Werte und korrigierte Streuamplituden aller Reflexe von LuFe_2 ,
gemessen mit der Orientierung $[1\ 1\ 0]$ parallel zum angelegten Fe_d ,
Kristall C

	h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	R _{exp}	FM [μ _B /E.z.]	y ⁺	y ⁻	y ^{tot}
*	1	1	1	0.84	0.12	0.019(0)	10.96(38)	0.97	0.95	1.02
	1	1	1	0.50	0.12	0.018(2)	12.38(2.5)	0.98	0.98	1.00
	1	1	1	0.42	0.12	0.009(5)	-----	0.98	0.98	1.00
	3	3	1	0.84	0.30	0.143(2)	-5.99(22)	0.99	0.96	1.03
	3	3	1	0.50	0.30	0.141(19)	-6.20(43)	1.00	0.99	1.01
	3	3	1	0.42	0.30	0.146(9)	-5.92(27)	1.00	0.99	1.01
	1	1	7	0.84	0.49	0.505(14)	-2.08(11)	1.00	0.99	1.00
	5	5	1	0.84	0.49	0.566(15)	1.74(11)	0.99	0.99	1.00
	5	5	7	0.84	0.69	0.835(73)	-0.51(24)	0.99	0.99	1.00
	7	7	1	0.84	0.69	0.876(59)	-0.37(19)	0.99	0.99	1.00
	9	9	9	0.50	1.08	1.054(79)	-0.11(16)	1.00	1.00	1.00
	2	2	0	0.84	0.20	0.992(5)	-0.05(3)	0.93	0.93	1.00
	2	2	0	0.50	0.20	0.989(5)	-0.06(3)	0.97	0.97	1.00
	2	2	0	0.42	0.20	0.996(6)	-0.02(4)	0.98	0.98	1.00
	2	2	4	0.84	0.34	0.940(5)	0.35(3)	0.98	0.98	1.00
	2	2	4	0.50	0.34	0.925(10)	0.44(6)	0.99	0.99	1.00
	2	2	4	0.42	0.34	0.964(17)	0.21(10)	1.00	1.00	1.00
	1	1	3	0.84	0.23	0.462(2)	-9.25(36)	0.95	0.88	1.08
	1	1	3	0.50	0.23	0.442(2)	-9.19(16)	0.98	0.96	1.02
	1	1	3	0.42	0.23	0.442(2)	-9.16(14)	0.99	0.97	1.02
	1	1	5	0.84	0.36	0.658(3)	4.87(14)	0.95	0.92	1.03
	1	1	5	0.50	0.36	0.638(3)	4.99(9)	0.98	0.97	1.01
	1	1	5	0.42	0.36	0.629(5)	5.13(11)	0.99	0.98	1.01
	3	3	3	0.84	0.36	0.685(4)	4.55(22)	0.93	0.89	1.04
	3	3	3	0.50	0.36	0.672(4)	4.45(10)	0.98	0.96	1.01
	3	3	3	0.42	0.36	0.670(6)	4.47(11)	0.98	0.98	1.01
	3	3	5	0.84	0.45	0.785(4)	-2.78(10)	0.94	0.92	1.02
	3	3	5	0.50	0.45	0.777(6)	-2.77(9)	0.98	0.98	1.01
	3	3	5	0.42	0.45	0.789(9)	-2.60(13)	0.99	0.98	1.00
	5	5	3	0.84	0.53	0.845(5)	-2.02(14)	0.89	0.87	1.02
	5	5	3	0.50	0.53	0.832(7)	-2.01(10)	0.97	0.96	1.01
	2	2	2	0.84	0.24	0.358(2)	18.18(1.9)	0.91	0.68	1.33
	2	2	2	0.50	0.24	0.321(2)	16.86(51)	0.97	0.90	1.08
*	2	2	2	0.42	0.24	0.313(2)	16.98(36)	0.98	0.93	1.05
	2	2	6	0.84	0.46	0.700(4)	5.47(22)	0.92	0.88	1.04
	2	2	6	0.50	0.46	0.685(4)	5.38(11)	0.97	0.96	1.01
	2	2	6	0.42	0.46	0.682(6)	5.41(12)	0.98	0.97	1.01
	2	2	10	0.84	0.72	0.941(6)	0.85(8)	0.91	0.91	1.01
	2	2	10	0.50	0.72	0.960(7)	0.53(9)	0.97	0.97	1.00
	6	6	6	0.84	0.72	0.968(7)	0.51(9)	0.82	0.81	1.01
	6	6	6	0.50	0.72	0.993(12)	0.09(15)	0.96	0.96	1.00
	6	6	10	0.50	0.91	1.048(20)	-0.57(22)	0.97	0.97	1.00
	0	0	4	0.84	0.28	0.205(1)	13.82(35)	0.98	0.91	1.07
	0	0	4	0.50	0.28	0.189(1)	14.18(30)	0.99	0.97	1.02
	0	0	4	0.42	0.28	0.184(2)	14.27(29)	1.00	0.98	1.02
	4	4	4	0.84	0.48	0.611(4)	4.34(15)	0.95	0.93	1.03
	4	4	4	0.50	0.48	0.612(7)	4.18(13)	0.99	0.98	1.01
	4	4	0	0.84	0.39	0.721(4)	11.88(2.8)	0.75	0.55	1.36
	4	4	0	0.50	0.39	0.693(4)	8.60(82)	0.87	0.81	1.08
*	4	4	0	0.42	0.39	0.685(4)	8.46(62)	0.90	0.85	1.06
	0	0	8	0.84	0.55	0.848(4)	3.80(25)	0.84	0.81	1.04
	0	0	8	0.50	0.55	0.845(4)	3.34(10)	0.95	0.94	1.01
	4	4	8	0.84	0.68	0.908(367)	2.20(7.7)	0.80	0.78	1.03
	4	4	8	0.84	0.68	0.949(5)	1.18(12)	0.81	0.79	1.01
	4	4	8	0.50	0.68	0.949(6)	1.01(11)	0.94	0.94	1.00
	8	8	0	0.50	0.78	0.989(9)	0.21(16)	0.93	0.93	1.00
	8	8	8	0.50	0.96	1.012(13)	-0.20(21)	0.92	0.92	1.00
	0	0	16	0.50	1.11	1.012(19)	-0.19(28)	0.95	0.95	1.00

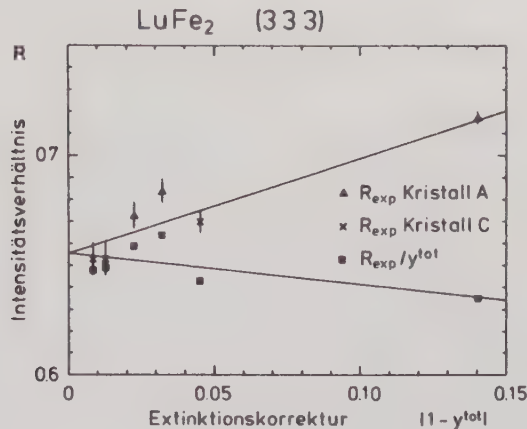
Tabelle 3-14:
R-Werte und korrigierte Streuamplituden aller Reflexe von HoFe_2 ,
gemessen mit der Orientierung $[0\ 0\ 1]$ parallel zum angelegten Feld.

	h	k	l	Wellen- länge [Å]	$\sin\theta$ $\frac{\lambda}{\text{Å}}^{-1}$	R_{exp}	FM [$u_B/E \cdot Z$]	y^+	y^-	y^{tot}
	2	2	0	0.84	0.19	0.242(1)	-65.30(91)	0.98	0.91	1.08
	2	2	0	0.50	0.19	0.243(0)	-65.77(67)	0.99	0.97	1.02
	2	2	0	0.50	0.19	0.232(1)	-65.68(66)	0.99	0.97	1.03
	2	2	0	0.42	0.19	0.232(1)	-65.70(66)	0.99	0.98	1.02
	6	2	0	0.84	0.43	0.076(1)	39.44(54)	0.99	0.97	1.02
	6	2	0	0.50	0.43	0.072(1)	38.91(66)	1.00	0.99	1.01
	6	2	0	0.42	0.43	0.067(4)	37.93(84)	1.00	0.99	1.01
	6	6	0	0.84	0.58	0.022(1)	-28.51(96)	0.99	0.98	1.01
*	6	6	0	0.50	0.58	0.028(5)	-29.81(1.5)	1.00	0.99	1.00
	10	2	0	0.84	0.70	0.040(3)	-16.40(43)	1.00	0.99	1.01
*	10	2	0	0.50	0.70	0.027(8)	-18.22(1.2)	1.00	1.00	1.00
	10	6	0	0.84	0.80	0.075(6)	13.53(39)	1.00	0.99	1.01
	10	10	0	0.50	0.97	0.326(38)	-6.34(57)	1.00	1.00	1.00
	14	2	0	0.50	0.97	0.272(36)	7.24(62)	1.00	1.00	1.00
	14	6	0	0.50	1.04	0.347(54)	-5.88(73)	1.00	1.00	1.00
	14	10	0	0.50	1.18	0.631(95)	2.79(72)	1.00	1.00	1.00
	18	2	0	0.50	1.24	0.786(154)	-1.64(90)	1.00	1.00	1.00
	18	6	0	0.50	1.30	0.682(90)	2.30(61)	1.00	1.00	1.00
	14	14	0	0.50	1.36	0.667(87)	-2.37(59)	1.00	1.00	1.00
	18	10	0	0.50	1.41	0.819(83)	-1.37(46)	1.00	1.00	1.00
	2	2	2	0.50	0.24	2.236(7)	-18.09(17)	0.98	0.99	0.99
	6	2	2	0.50	0.45	1.465(10)	-5.97(11)	0.99	0.99	1.00
	6	6	2	0.50	0.60	1.156(10)	-2.09(13)	0.99	0.99	1.00
	10	2	2	0.50	0.71	1.087(9)	-1.14(12)	0.99	0.99	1.00
	10	6	2	0.50	0.81	0.990(12)	0.13(16)	0.99	0.99	1.00
	14	2	2	0.50	0.98	0.993(14)	0.08(17)	0.97	0.97	1.00
	14	2	2	0.50	0.98	1.005(10)	-0.06(12)	0.97	0.97	1.00
	10	10	2	0.50	0.98	1.007(19)	-0.08(22)	0.99	0.99	1.00
	10	10	2	0.50	0.98	0.973(10)	0.33(12)	0.99	0.99	1.00
	14	6	2	0.50	1.05	0.984(16)	0.19(20)	0.97	0.97	1.00
*	4	0	0	0.84	0.27	5.195(11)	-74.17(1.2)	0.87	0.97	0.90
	4	0	0	0.50	0.27	5.561(29)	-74.23(87)	0.96	0.99	0.97
	4	0	0	0.42	0.27	5.580(31)	-73.07(85)	0.97	0.99	0.98
	8	4	0	0.84	0.61	27.605(935)	-22.19(57)	0.98	0.99	0.99
	8	4	0	0.50	0.61	23.229(2987)	-21.54(91)	0.99	1.00	1.00
*	8	4	0	0.42	0.61	27.682(7568)	-23.81(2.5)	1.00	1.00	1.00
	12	0	0	0.84	0.82	6.623(250)	-12.55(25)	0.98	1.00	0.99
	12	0	0	0.50	0.82	5.240(207)	-11.61(29)	1.00	1.00	1.00
*	12	0	0	0.42	0.82	11.057(6439)	-15.87(2.7)	1.00	1.00	1.00
	12	8	0	0.50	0.99	2.919(320)	-6.85(61)	1.00	1.00	1.00
	16	4	0	0.50	1.13	1.773(143)	-3.64(44)	1.00	1.00	1.00
	16	12	0	0.50	1.37	1.305(107)	-1.64(36)	1.00	1.00	1.00
	20	0	0	0.50	1.37	1.314(130)	-1.67(44)	1.00	1.00	1.00
	20	8	0	0.50	1.47	1.266(209)	-1.39(63)	1.00	1.00	1.00
	4	4	0	0.84	0.39	0.167(1)	35.72(46)	0.98	0.90	1.09
	4	4	0	0.50	0.39	0.160(1)	35.46(38)	0.99	0.97	1.03
	4	4	0	0.42	0.39	0.159(1)	35.68(39)	0.99	0.98	1.02
	8	0	0	0.84	0.55	0.280(1)	25.50(33)	0.97	0.91	1.07
	8	0	0	0.50	0.55	0.262(2)	25.81(26)	0.99	0.97	1.02
	8	0	0	0.42	0.55	0.273(2)	25.17(26)	0.99	0.98	1.01
	8	8	0	0.84	0.77	0.481(2)	14.03(17)	0.97	0.94	1.03
	8	8	0	0.50	0.77	0.473(4)	13.96(18)	0.99	0.98	1.01
	8	8	0	0.42	0.77	0.458(9)	14.60(36)	0.99	0.99	1.01
	12	4	0	0.84	0.87	0.569(3)	10.65(15)	0.96	0.94	1.03
	12	4	0	0.50	0.87	0.560(6)	10.63(19)	0.99	0.98	1.01
	12	4	0	0.42	0.87	0.559(11)	10.71(34)	0.99	0.99	1.00
	16	0	0	0.50	1.10	0.740(14)	5.25(29)	0.99	0.98	1.00
	12	12	0	0.50	1.16	0.785(8)	4.26(16)	0.99	0.99	1.00
	16	8	0	0.50	1.22	0.851(14)	2.91(25)	0.99	0.99	1.00
	20	4	0	0.50	1.40	0.904(25)	1.83(37)	0.99	0.99	1.00

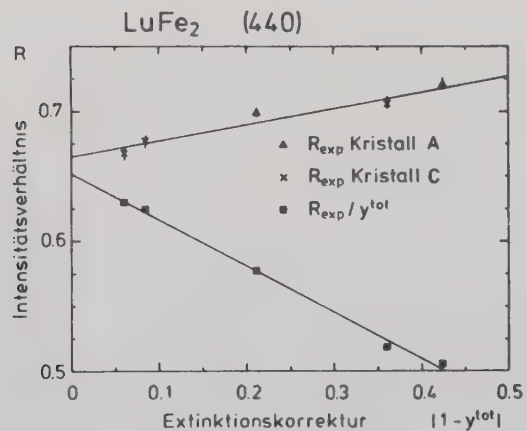
Betrachten wir z.B. die Strukturamplituden des dicken LuFe_2 -Kristalls (A), so treten bei den starken Reflexen, wie erwartet, grosse Extinktionswerte auf, und die korrigierten FM-Werte gleicher Reflexe weichen stark voneinander ab. Dies war der Anlass, solche Reflexe nochmals mit einem dünneren Kristall (B) zu messen, da sich damit die Sekundärextinktion reduziert. Aufgrund des geringen Volumens und beschränkter Messzeit sind diese Resultate mit grösseren statistischen Fehlern behaftet, zeigen jedoch eine Abnahme der Extinktion. Dennoch sind auch hier Extinktionswerte von bis zu $y = 0.4$ vorhanden und bedingen systematische Fehler mancher korrigierter FM-Werte.

In der weiteren Auswertung benötigen wir von den Reflexen, die mit mehreren Wellenlängen oder verschiedenen Kristallen mit gleicher Orientierung gemessen wurden, den Mittelwert ihrer FM-Werte. Bei Reflexgruppen, in denen starke Abweichungen der FM-Werte untereinander auftreten, lässt sich die rein arithmetische Mittelwertbildung nicht mehr vertreten, da in den Abweichungen ein von der Extinktionskorrektur verursachter systematischer Fehler enthalten ist. Wir haben deshalb für alle Reflexe einen von Bonnet et al. (1976) vorgeschlagenen Test durchgeführt, mit dem sich überprüfen lässt, inwieweit das benutzte Extinktionsmodell richtig korrigiert. Hierzu trägt man die auf instrumentelle Fehler korrigierten Intensitätsverhältnisse $R(h)$ eines Reflexes gegen $|1 - y^{\text{tot}}|$ auf. Bei richtiger Extinktionskorrektur sollten sich diese Werte um eine Gerade gruppieren, deren Schnittpunkt mit der Ordinate (= Extrapolation für $\lambda = 0$) den kinematischen R-Wert R_{kin} angibt. Dieser kinematische R-Wert berechnet sich auch direkt aus $R_{\text{kin}} = R_{\text{exp}} / y^{\text{tot}}$. Stimmen die so erhaltenen kinematischen R-Werte innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dem extrapolierten Wert überein, kann angenommen werden, dass das angewandte Extinktionsmodell die Messdaten befriedigend korrigiert. Wir veranschaulichen dies an zwei Reflexen, dem Reflex (3 3 3) mit schwacher Extinktion und dem Reflex (4 4 0) mit hoher Extinktion.

In Figur 3-8 entspricht die obere Gerade einer linearen Regression der R-Werte des (3 3 3)-Reflexes, sie schneidet die Ordinate bei einem Wert $R_{\text{kin}} = 0.656$. Die mit ■ eingezeichneten berechneten kinematischen R-Werte verteilen sich um eine Gerade mit geringer Steigung, die die Ordinate ebenfalls bei 0.656 schneidet, d.h. die Extinktion wird gut korrigiert. Ohne Extinktionseinfluss sollten alle Werte gleich sein.



Figur 3-8:
Vergleich experimenteller R-Werte mit berechneten kinematischen
R-Werten, aufgetragen gegen $|1 - y^{\text{tot}}|$ für den Reflex (3 3 3)
 R_{exp} korrigiert auf instrumentelle Einflüsse



Figur 3-9:
Vergleich experimenteller R-Werte mit berechneten kinematischen
R-Werten, aufgetragen gegen $|1 - y^{\text{tot}}|$ für den Reflex (4 4 0)
Legende wie in Figur 3-8

Ganz anders spiegeln sich die Verhältnisse beim Reflex (4 4 0) wider (Figur 3-9). Es lässt sich auch hier wieder eine Gerade an die R_{exp} -Werte anpassen, die zu einem extrapolierten R_{kin} -Wert von 0.664 führt. Die aus den R_{exp} berechneten kinematischen R-Werte gruppieren sich aber nicht mehr um einen konstanten Wert, sondern fallen mit zunehmender Extinktion ab. Der für eine Extinktion Null extrapolierte kinematische R-Wert beträgt 0.652 und stimmt nicht mit dem aus den R_{kin} erhaltenen Wert überein. Es zeigt sich hier deutlich, dass das Extinktionsmodell nicht in der Lage ist, starke Extinktion ausreichend zu korrigieren und in unserem Fall zu einer systematischen Abweichung führt. Die wahrscheinlichen Erklärungen für diese Abweichungen liegen in einer

Vernachlässigung der Primärextinktion und in einer möglichen Anisotropie des Extinktionsverhaltens. Wir haben alle mehrfach gemessenen Reflexe in dieser Weise untersucht und verwenden in der weiteren Auswertung solche Reflexe, die die erläuterte Diskrepanz der kinematischen R-Werte nicht aufweisen.

In Tabelle 3-15 sind die Strukturamplituden von HoFe_2 aufgelistet, ihre Werte repräsentieren die Strukturamplituden bei der Temperatur des Experiments, hier 4.2 K. Die Werte der LuFe_2 Messungen können auf Null Kelvin durch Multiplikation mit $\exp((\sin\theta/\lambda)^2 * B_{\text{Fe}})$ korrigiert werden, da nur die thermische Bewegung des Eisens auf die magnetische Strukturamplitude Einfluss hat. In den Tabellen 3-16 und 3-17 sind die so korrigierten Strukturamplituden $\text{FM}(h)$ der Orientierung $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ aufgelistet. Diese Datensätze werden wir nachfolgend zum Vergleich mit theoretisch berechneten Strukturamplituden verwenden. Die Fehlerangaben der FM-Werte sind als mittlere quadratische Fehler aus den statistischen Fehlern der Intensitätsverhältnisse und den bei den durchgeführten Korrekturen entstandenen Fehlern abgeleitet.

Tabelle 3-15:
Strukturamplituden FM von HoFe_2 pro Einheitszelle bei 4.2 Kelvin
Kristallorientierung $[0\ 0\ 1]$

h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.Z.}$]	h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.Z.}$]
2	2	0	2	-65.65(35)	14	2	2	4	-0.05(8)
6	2	0	2	38.97(37)	10	10	2	4	0.33(8)
6	6	0	2	-26.08(85)	14	6	2	4	0.18(19)
10	2	0	2	-17.84(85)	4	0	0	5	-73.74(54)
10	6	0	2	13.53(38)	8	4	0	5	-24.24(80)
10	10	0	2	-6.33(57)	12	0	0	5	-12.15(19)
14	2	0	2	7.23(62)	12	8	0	5	-6.85(60)
14	6	0	2	-5.87(72)	16	4	0	5	-3.64(43)
14	10	0	2	2.78(72)	16	12	0	5	-1.63(36)
18	2	0	2	-1.63(90)	20	0	0	5	-1.67(43)
18	6	0	2	2.30(61)	20	8	0	5	-1.39(62)
14	14	0	2	-2.36(59)	4	4	0	6	35.60(23)
18	10	0	2	-1.36(45)	8	0	0	6	25.49(16)
2	2	2	4	-18.09(17)	8	8	0	6	14.05(11)
6	2	2	4	-5.97(11)	12	4	0	6	10.64(11)
6	6	2	4	-2.09(12)	16	0	0	6	5.24(29)
10	2	2	4	-1.14(12)	12	12	0	6	4.25(16)
10	6	2	4	0.13(15)	16	8	0	6	2.90(29)

Tabelle 3-16:
Strukturamplituden FM von LuFe_2 pro Einheitszelle bei 0 Kelvin
Kristallorientierung [0 0 1]

h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.z.}$]	h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.z.}$]
2	2	0	2	-0.05(1)	10	10	2	4	-0.51(8)
6	2	0	2	-0.02(11)	14	2	2	4	-0.11(8)
6	6	0	2	-0.33(2)	14	6	2	4	-0.31(9)
10	2	0	2	-0.16(2)	4	0	0	5	14.49(17)
10	6	0	2	-0.30(4)	8	4	0	5	1.79(18)
14	2	0	2	-0.22(10)	12	0	0	5	0.39(40)
10	10	0	2	-0.14(7)	12	8	0	5	-0.45(9)
14	6	0	2	-0.02(11)	16	4	0	5	-0.17(8)
14	10	0	2	0.02(13)	20	0	0	5	-0.02(14)
18	2	0	2	-0.02(17)	16	12	0	5	-0.39(13)
18	6	0	2	-0.19(21)	4	4	0	6	8.29(11)
14	14	0	2	0.05(7)	8	0	0	6	3.37(11)
18	10	0	2	0.56(25)	8	8	0	6	0.32(18)
22	2	0	2	2.44(98)	12	4	0	6	0.18(22)
2	2	2	4	15.54(34)	16	0	0	6	0.07(19)
6	2	2	4	5.62(9)	12	12	0	6	-0.47(21)
6	6	2	4	1.99(4)	16	8	0	6	-0.38(21)
10	2	2	4	0.98(4)	20	4	0	6	-0.25(12)
10	6	2	4	0.14(5)					

Tabelle 3-17:
Strukturamplituden FM von LuFe_2 pro Einheitszelle bei 0 Kelvin
Kristallorientierung [1 1 0]

h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.z.}$]	h	k	l	Typ	FM [$\mu_B/\text{E.z.}$]
1	1	1	1	11.85(33)	5	5	9	1	-0.18(6)
2	2	0	2	-0.04(2)	6	6	8	2	0.48(7)
1	1	3	3	-9.30(10)	3	3	11	3	0.12(11)
2	2	2	4	17.19(29)	8	8	4	5	-0.11(6)
0	0	4	5	14.39(18)	0	0	12	5	0.33(7)
3	3	1	1	-6.13(16)	7	7	7	1	-0.41(5)
2	2	4	2	0.36(3)	2	2	12	2	0.07(6)
3	3	3	3	4.61(7)	9	9	1	1	0.02(4)
1	1	5	3	5.18(6)	9	9	3	3	-0.22(10)
4	4	0	6	8.84(51)	5	5	11	3	0.59(10)
3	3	5	3	-2.88(6)	1	1	13	3	0.14(10)
2	2	6	4	5.70(8)	6	6	10	4	-0.70(27)
4	4	4	5	4.50(10)	4	4	12	5	-0.26(12)
1	1	7	1	-2.21(12)	7	7	9	1	0.30(8)
5	5	1	1	1.85(11)	9	9	5	3	-0.32(11)
5	5	3	3	-2.16(8)	3	3	13	3	0.11(11)
0	0	8	6	3.66(10)	8	8	8	6	-0.26(26)
3	3	7	1	1.11(5)	10	10	0	2	-0.48(8)
6	6	0	2	-0.36(6)	10	10	2	4	-0.25(10)
2	2	8	2	0.20(6)	2	2	14	4	0.08(14)
5	5	5	3	0.31(9)	9	9	7	1	0.02(10)
6	6	2	4	2.32(11)	6	6	12	2	0.37(10)
1	1	9	1	0.95(5)	10	10	4	2	-0.04(14)
6	6	4	2	0.09(6)	5	5	13	3	-0.21(11)
4	4	8	6	1.22(9)	7	7	11	3	-0.64(11)
3	3	9	1	-0.36(3)	1	1	15	1	-0.03(12)
5	5	7	1	-0.57(27)	10	10	6	4	-0.69(14)
7	7	1	1	-0.42(21)	11	11	1	1	0.04(3)
7	7	3	3	-0.13(10)	3	3	15	1	-0.03(3)
6	6	6	4	0.47(8)	9	9	9	1	-0.15(21)
2	2	10	4	0.83(6)	11	11	3	3	-0.19(11)
7	7	5	3	-0.22(10)	0	0	16	6	-0.26(38)
1	1	11	3	-0.23(10)	2	2	16	2	0.04(10)
8	8	0	6	0.25(18)					

Kapitel 4

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

4.1 Magnetismus von 3d und 4f Metallen

Unter den Elementen mit ungepaarten Elektronen in inneren Schalen, die zu einem resultierenden magnetischen Moment führen, sind die Eigenschaften der 3d-Übergangselemente und der Seltenen Erden (4f-Elemente) am meisten untersucht. Die reinen Elemente Eisen, Kobalt und Nickel haben in der geordneten Phase ein magnetisches Moment von $1 - 2.5 \mu_B$ und Ordnungstemperaturen T_C weit oberhalb der Raumtemperatur. Im Gegensatz dazu stehen die Seltenen Erden, deren magnetisches Moment bis zu $10 \mu_B$ ansteigt, deren Ordnungstemperaturen aber deutlich unterhalb der Raumtemperatur liegen. In Legierungen variieren die Momente in Abhängigkeit von Legierungspartner und Kristallstruktur. Nachfolgend soll kurz auf die Mechanismen eingegangen werden, die zur Ausbildung der geordneten magnetischen Struktur in beiden Elementgruppen führen.

4.1.1 Übergangsmetalle

Die Variation der Schmelztemperaturen T_g der 3d Elemente lässt vermuten, dass ihre besonderen Eigenschaften von einem ausgeprägten 3d Charakter des Bindungszustandes herrühren. Zwei Effekte sind dafür vor allem verantwortlich:

- a.) Die Ausbreitung der 3d Orbitale in den Raum ist im Vergleich zu den 4s und 4p Orbitalen gering, dadurch sind sie weitgehend lokalisiert und können sich nicht mit Orbitalen anderer Atome überlagern. Trotzdem werden sie aber immer noch von dem sie umgebenden Kristallfeld beeinflusst.
- b.) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von 3d-Elektronen steigt anfänglich parabolisch mit dem Abstand vom Kern an. Dies führt zu einer weitgehenden Abschirmung der Kernladung. Dadurch werden sie viel stärker durch das Kristallfeld beeinflusst als die 4f Schalen in den Seltenen Erden.

Die Molekül-Orbital Beschreibung (MO-Näherung) liefert für die 3d-Elektronen zufriedenstellende Ergebnisse. Sie erklärt im Gegensatz zur Atomorbital-Näherung beispielsweise die hohe elektronische spezifische Wärme bei manchen der 3d Elemente. Ebenso erklärt sie die starke Abweichung von ganzzahligen Bohrschen Magnetonen der magnetischen Momente, die wegen der Auslöschung des

Bahndrehimpulses zu erwarten wären, oder die komplexen Fermiflächen, die sich nicht ohne sp Beimischung ausbilden können.

4.1.2 3d - Bänder

In der MO-Näherung benutzt man die LCAO Methode ('linear combination of atomic orbitals'), um die Entstehung von d-Bändern zu beschreiben (Friedel, 1971). Die nachfolgende Ableitung folgt dem Artikel von Friedel (1971), die daraus entnommenen wesentlichen Gleichungen zitieren wir mit (Fr. xx). Wir setzen für die Schrödinger Gleichung ein Hartree Gitterpotential V an, das als Summe von Atompotentialen an den Plätzen i gebildet ist

$$V \sim \sum_i V_i$$

Mit den Elektronenwellenfunktionen

$$\psi_{im} = \sum_i a_m |im\rangle,$$

in denen die magnetische Quantenzahl m wegen $l = 2$ fünf Werte durchlaufen kann, ergibt sich

$$(T + V_i) |\psi_{im}\rangle = E_0 |\psi_{im}\rangle,$$

mit der kinetischen Energie T und den Energieeigenwerten E_0 .

Die gesamte potentielle Energie $\langle \psi | V | \psi \rangle$ ist die Summe von atomaren Termen $\langle im | V_i | im \rangle$ und zusätzlichen Mischtermen

$$\alpha_{im} = \langle im | \sum_{j \neq i} V_j | im \rangle$$

und

$$\beta_{im}^{jm'} = \langle im | V_j | jm' \rangle.$$

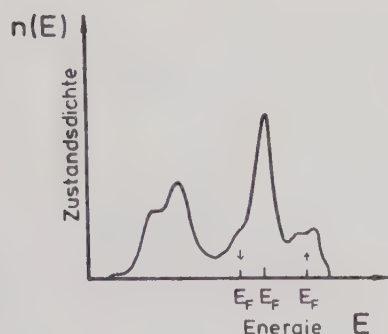
Die Zustände $|im\rangle$ werden durch die α_{im} nicht verändert, sie bewirken lediglich eine Verschiebung der Energien der Atomniveaus. Die β -Terme hingegen mischen atomare Zustände in molekulare, die sich über den ganzen Festkörper ausbreiten, und daher auch 'transfer integrals' genannt werden.

Für den metallischen Zustand definiert man die Energie

$$E = \sum_{im} a_{im}^2 \alpha_{im} + \sum_{j \neq i, m'} a_{im}^* a_{jm'} \beta_{im}^{jm'} \quad (\text{Fr. 8.9})$$

Der Beitrag des Summenterms hängt von den Werten der Koeffizienten α_{im} ab und führt zu zwei Extremwerten, einem niederenergetischen E_b , in dem die meisten der Beiträge negativ sind - dies entspricht bindenden Zuständen zwischen Atompaaaren - und höher energetischen E_a mit vorwiegend positiven Beiträgen, gleichbedeutend mit nichtbindenden Zuständen. Die Energielücke zwischen den beiden Extremwerten ist durch die β -Integrale bestimmt, und die grosse Zahl von Atomen bewirkt eine quasi-kontinuierliche Besetzung von d - Niveaus. Im allgemeinen liegt der Bandabstand im Bereich zwischen 5 - 10 eV. Die Form eines d-Bandes hängt im wesentlichen von den α - und β -Integralen ab, deren Werte durch das

Gitterpotential und dessen Symmetrie festgelegt werden. Für eine kubische Struktur ist die typische Form eines d-Bandes in Figur 4-1 skizziert.



Figur 4-1:
Zustandsdichte des d-Bandes von Eisen in
kubischer Struktur (schematisiert,
Lavagna, 1979).

Das ausgeprägte Minimum der Zustandsdichte wird durch die Anordnung der Atome in der kubischen Struktur hervorgerufen, die eine gleichzeitige Ausbildung einer grossen Anzahl von Bindungen begünstigt.

Bis jetzt ist in diesem Hartree Modell das Pauli Prinzip, das eine antisymmetrische Wellenfunktion bei Vertauschung von zwei Elektronen vorschreibt, noch nicht berücksichtigt. Geht man zum Hartree-Fock-Ansatz, der das Pauli Prinzip einschliesst, über, so interessiert man sich für Austauschsterme, die für zwei Elektronen (1) und (2) in der Form

$$-J_{mm}^{ij} = -\langle \psi_{im}^{(1)} \psi_{jm}^{(2)} | \frac{1}{r_{12}} | \psi_{jm}^{(1)} \psi_{im}^{(2)} \rangle$$

geschrieben werden können. Wegen des stark lokalen Charakters der Wellenfunktion, sind die interatomaren Terme J^{ij} , $i \neq j$, viel schwächer als die intraatomaren mit $i=j$.

Betrachtet man die intraatomaren Terme, so lassen sie sich in zwei Gruppen aufteilen, in die Eigenenergieterme $U = J_{mm}^{ii}$ und in die Austauschsterme J_{mm}^{ii} , ($m \neq m'$). Eine Mittelung über die 5 möglichen magnetischen d Zustände ergibt eine gemittelte Austauschenergie U von Elektronen- oder Löcher-Paaren pro Atom, die den mittleren Energiegewinn beim Übergang von antiparalleler zu paralleler Spinorientierung angibt.

$$U \sim \frac{\bar{U} + 4J}{5} \sim 5 \text{ eV} \quad (\text{Fr. 8.43})$$

$\bar{U}$ ist also ein Mass für die Tendenz, atomare magnetische Momente auszubilden.

Wie ordnen sich diese zu einem makroskopischen Moment? Zur Ableitung betrachtet man zuerst ein nichtmagnetisches Metall in dem eine Momentverteilung $\vec{\mu}_i = \bar{S}_i \mu_B$ auf den Plätzen i mit dem mittleren Spinmoment $\bar{S}_i$ angenommen wird. Die periodische Anordnung erlaubt eine Fouriertransformation

$$\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_k \exp(i\vec{k}\vec{r}_i)$$

Mit der Annahme, dass die Fourierkomponenten dieser Entwicklung voneinander unabhängig sind, ergibt sich für die pro Atom gespeicherte magnetische Energie

$$\Delta E = 1/2 \mu_k^2 / \chi_k$$

in der χ_k die Suszeptibilität unter einem geringen Feld mit der Amplitude $\vec{H}_k$ darstellt.

χ_k kann aufgespalten werden in eine Suszeptibilität χ_k^0 ohne magnetische Wechselwirkung und einen Energieterm U_{eff} , der die magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen beschreibt.

$$\frac{1}{\chi_k} = \frac{1}{\chi_k^0} - \frac{U_{eff}}{2\mu_B^2}$$

In dieser Form ergibt sich eine Analogie zum Stonerkriterium: das System ist magnetisch, wenn

$$\frac{1}{\chi_k^0} < \frac{U_{eff}}{2\mu_B^2}$$

gilt. Einsetzen von χ_k in den Ausdruck für die magnetische Energie ergibt dann

$$\Delta E = 1/2 \sum_k \mu_k^2 \left(\frac{1}{\chi_k^0} - \frac{U_{eff}}{2\mu_B^2} \right)$$

Dies kann durch Rücktransformation wieder mit den atomaren Momenten $\vec{\mu}_i$ folgendermassen geschrieben werden

$$\Delta E = \frac{1}{2N} \Theta(0) \sum_i \mu_i^2 + \frac{1}{2N} \sum_{i \neq j} \Theta(R_{ij}) \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \quad (\text{Fr. 8.54})$$

Hier interessiert jetzt nur der Kopplungsterm $\Theta(R_{ij}) \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j$ zwischen den verschiedenen Atommomenten mit den Abständen R_{ij} , der für die Bildung von makroskopischen Momenten verantwortlich ist. $\Theta(R_{ij})$ ist eine mit dem Atomabstand R_{ij} stark gedämpft oszillierende Funktion (Ruderman, Kittel, 1954), wobei ihre Wellenlänge mit der Fermi-Wellenlänge durch $\lambda_F = 2\pi/k_F$ verknüpft ist.

Ferromagnetische Ordnung kann nur dann auftreten, wenn λ_F gross ist im Vergleich zu den Atomabständen und die Kopplungsenergie Θ positiv im Bereich nächster Nachbarn ist. Allgemein erwartet man dies für leere oder gefüllte d-Bänder, beobachtet hat man sie bisher aber nur bei Elementen am Ende der Reihe der Übergangsmetalle (Friedel, 1971).

Antiferromagnetische Kopplung tritt auf, wenn $\Theta(R_{ij})$ mit einer Wellenlänge oszilliert, die mit den Atomabständen vergleichbar ist, was sich vorwiegend bei halbgefüllten Bändern zeigen sollte.

Diese Voraussagen über das magnetische Verhalten von 3d Metallen stimmen mit beobachteten Magnetstrukturen überein; Eisen, Kobalt und Nickel ordnen ferromagnetisch, wohingegen Chrom und Mangan antiferromagnetisch ordnen.

Das vorgestellte Modell vereinfacht die tatsächlichen Zusammenhänge sehr stark, da es z.B. keine Coulombkräfte, kinetische interatomare Korrelationen, Spin-Bahn-Kopplung oder sp-Beimischung mitberücksichtigt. Es gibt jedoch die

Grundzüge der magnetischen Ordnung wieder und veranschaulicht, dass das makroskopische Moment durch Kopplung von atomaren Spinnmomenten entsteht.

Der Einfluss des umgebenden Kristallfeldes auf die 3d-Elektronen ist sehr stark, da sie kaum von Elektronen äusserer Schalen abgeschirmt sind. Das Kristallfeld entkoppelt den Spindrehimpuls $\vec{S}$ vom Bahndrehimpuls $\vec{L}$ und bewirkt eine Auslöschung des Bahndrehimpulses, so dass nur $\vec{S}$ als gute Quantenzahl erhalten bleibt. Ein schwaches Bahnmoment wird jedoch durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung $\vec{L}\vec{S}$ mit der Kopplungskonstanten Γ induziert, das höhere Zustände mit dem Grundzustand mischt. Somit ist das resultierende Gesamtmoment der 3d Elemente kein reines Spinnmoment. Unter dem Einfluss des Kristallfeldes hebt sich je nach Symmetrie die Entartung der 3d Niveaus auf und bewirkt eine magnetische Anisotropie des ferromagnetischen Grundzustandes.

4.1.3 Seltene Erden

In der Reihe der Seltenen Erden wird die 4f Schale von den äusseren Schalen gut abgeschirmt und bleibt deshalb weitgehend unbeeinflusst vom umgebenden Kristallpotential. Ihre Elektronen haben einen lokalisierten Charakter ohne Überlapp ihrer Wellenfunktionen, und sie bilden entsprechend der Hundschen Regel wohldefinierte 4f Zustände, bestimmt durch die Spin- und Bahn- Drehimpulse $\vec{S}$ und $\vec{L}$. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ für den Grundzustand der Seltenen Erdatome berechnet sich wegen der starken L-S-Kopplung zu $\vec{L} + \vec{S}$, je nachdem ob die Schale mehr oder weniger als halb gefüllt ist. Der $(2J+1)$ fach entartete Grundzustand kann durch ein äusseres Magnetfeld aufgehoben werden.

Tabelle 4-1:
Quantenzahlen, Landé-Faktoren, magnetische Momente und Grundterme
von Seltenen Erd³⁺-Ionen.

	S	L	J	g	g J	Grund- term
Ce	1/2	3	5/2	6/7	2.14	² F _{5/2}
Pr	1	5	4	4/5	3.20	³ H ₄
Nd	3/2	6	9/2	8/11	3.28	⁴ I _{9/2}
Pm	2	6	4	3/5	2.4	⁵ I ₄
Sm	5/2	5	5/2	2/7	0.72	⁶ H _{5/2}
Eu	3	3	0	3/2	0	⁷ F ₀
Gd	7/2	0	7/2	2	7.0	⁸ S _{1/2}
Tb	3	3	6	3/2	9.0	⁷ F ₆
Dy	5/2	5	15/2	4/3	10.0	⁶ H _{15/2}
Ho	2	6	8	5/4	10.0	⁵ I ₈
Er	3/2	6	15/2	6/5	9.0	⁴ I _{15/2}
Tm	1	5	6	7/6	7.0	³ H ₆
Yb	1/2	3	7/2	8/7	4.0	² F _{7/2}
Lu	0	0	0	0	0	¹ S ₀

Man findet bis auf Samarium und Europium eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell bestimmten magnetischen Momenten der dreiwertigen Seltenen Erdionen und berechneten Momenten $\mu = g_z [J(J+1)]^{1/2}$ mit dem Landé Faktor g und den aus den Termschemata der Grundzustände abgeleiteten J (siehe Tabelle 4-1). Wie bei den 3d Elementen sind auch bei den Seltenen Erden interatomare Wechselwirkungen ausschlaggebend für eine makroskopische magnetische Ordnung. Hier dominiert jedoch die Austauschwechselwirkung gegenüber den Kristallfeldeffekten. Aufgrund des lokalisierten Charakters der 4f Elektronen findet keine direkte Wechselwirkung zwischen den Atommomenten statt. Vielmehr erklärt man den Ordnungsprozess über ein Modell des s-f Austauschs oder der indirekten Austauschwechselwirkung, in dem man die Polarisierung der 4f Momente verschiedener Atome über Wechselwirkungen mit den Leitungselektronen beschreibt. Diese Wechselwirkungen können in der Heisenbergschen Form

$$H = -j(\vec{R} - \vec{r}) \vec{S} \vec{s}$$

ausgedrückt werden, wobei der 4f Spin $\vec{S}$ am Ort $\vec{R}$ mit dem des Leitungselektrons $\vec{s}$ am Ort $\vec{r}$ über das Potential j wechselwirkt. Eine Ableitung des Austauschintegrals j ist von Ruderman, Kittel (1954), Kasaya (1956), Yosida (1957) vorgenommen worden (RKKY-Wechselwirkung), mit deren Resultat kann man eine Spindichte

$$\varrho(\vec{r}) = - \frac{9\pi z^2}{4 E_F} \Gamma \vec{S} F(x)$$

berechnen. z gibt die Anzahl der Leitungselektronen an, $E_F = \frac{k^2 \hbar^2}{2 m_e}$ die Fermienergie der Elektronen, Γ ist das effektive Austauschintegral und $F(x)$ ist eine oszillierende Funktion der Form $(x \cos x - \sin x) / x^4$ mit dem Argument $x = 2k_F |\vec{R} - \vec{r}|$ (Wallace, 1973). Sie ist vom gleichen Typ wie die periodische Funktion, die bei den 3d Elementen die makroskopische magnetische Ordnung bewirkt, aber sie beschreibt hier nur die Spinwechselwirkung zwischen einem Paar von Ionen, wobei das Vorzeichen von Γ ferro- oder antiferro-magnetische Kopplung festlegt. Auf ein Ion wirkt also die Überlagerung aller Spindichtefunktionen $\varrho(\vec{r})$, die von den umliegenden Ionen erzeugt werden. In der Molekularfeldnäherung ist die Weissche Konstante Θ ein Mass für die Wechselwirkungsenergie, die de Gennes (1962) unter der Annahme des RKKY Mechanismus auf magnetische Ionen mit dem Resultat

$$\Theta = - \frac{9\pi z^2}{4 k E_F} \Gamma^2 \vec{S}_i \vec{S}_j \sum_{ij} F(x)$$

angewandt hat.

Wegen der starken L-S-Kopplung, ist der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ eine Konstante der Bewegung, und der Spin $\vec{S}$ muss auf $\vec{J}$ projiziert werden, sodass sich für Θ folgendes ergibt

$$\Theta = - \frac{3\pi z^2}{k E_F} \Gamma^2 (g - 1)^2 \vec{J}_i \vec{J}_j \sum_{ij} F(x).$$

Dies lässt sich in Heisenbergscher Form darstellen:

$$H = \sum_{ij} j(R_{ij}) \vec{J}_i \vec{J}_j$$

mit

$$j(R_{ij}) = \frac{3\pi Z^2}{k E_F} r^2 (g-1)^2 \sum_{ij} F(x)$$

Je nach Vorzeichen der Summe $\sum F(x)$ tendieren die magnetischen Momente zu ferro- oder antiferro-magnetischer Kopplung.

Neben der indirekten Austauschwechselwirkung treten noch Wechselwirkungen mit dem Kristallfeld, dem Molekularfeld etc. auf, die aufgrund ihrer schwächeren Wirkung als Störung der Spin-Bahn-Kopplung erscheinen. Die Überlagerung all dieser Wechselwirkungen führt deshalb zu einer Vielfalt von magnetischen Ordnungen (ferro, antiferro, schrauben, verkantet, konisch etc) bei den Seltenen Erden (Sinha, 1979).

4.1.4 Magnetische Ordnung in 3d - 4f Legierungen

Alle bis heute an 3d - 4f - Verbindungen durchgeführten Untersuchungen zeigen eine antiparallele Kopplung zwischen den 3d- und 4f- Spinnmomenten (Wallace, 1973). Man kann sich dies durch eine negative Polarisierung der Leitungselektronen der Übergangsmetalle in diesen Verbindungen erklären. Sie wurde sowohl in den reinen Metallen Eisen (Shull und Yamada, 1962), Kobalt (Moon, 1964) und Nickel (Mook, 1966) als auch bei den Verbindungen YCo_5 (Schweizer, Tasset, 1980) und SE_2Fe_{17} (Givord, Lemaire, 1974) gefunden. Die positive Wechselwirkung vom RKKY-Typ zwischen den 3d Leitungselektronen und denen der 4f Schale koppelt daher die Spins der 3d Atome antiparallel zu denen der 4f Atome, unabhängig von der kristallographischen Umgebung, den atomaren Abständen oder der Leitungselektronenkonzentration. Die von Campbell (1972) vorgeschlagene indirekte Austauschwechselwirkung geht in ihrer Argumentation auf kurzreichweitige d-d Terme zurück, entscheidend ist jedoch auch hier die positive Kopplung zwischen den 4f- und d- (5d) Elektronen.

4.2 Theoretische Formfaktoren

Die ersten Berechnungen von Streuquerschnitten unter Berücksichtigung von magnetischer Streuung gehen zurück auf Halpern und Johnson (1939), die allerdings nur reine Spinstreuung berücksichtigen. Trammel (1953) erweiterte dieses Modell für die Anwendung auf Seltene Erden, indem er den Einfluss des vom Bahndrehmoment hervorgerufenen magnetischen Feldes hinzufügte. Mit diesen 'Vektor'-Modellen lassen sich nur die Streuquerschnitte von einfachen elektronischen Strukturen berechnen, für kompliziertere Strukturen steigt der mathematische Aufwand erheblich. Watson und Freeman tabellierten 1961 erstmals Formfaktoren für die Gruppe der 3d-Elemente und die zu ihrer Berechnung notwendigen Radialintegrale $\langle j_k \rangle$. Sie wurden von Blume, Freeman und Watson (1962) auf die Seltenen Erden erweitert.

Durch den Einsatz von Tensoroperatoren konnten Lovesey und Rimmer (1969) den Rechengang vereinfachen und in eine für Rechenanlagen programmierbare Form bringen, wie sie heute weitgehend eingesetzt wird. Speziell für Seltene Erden gaben Lander und Brun (1970) Koeffizienten an, mit denen eine weitere Vereinfachung der Berechnung von Formfaktoren möglich ist.

Wir verwenden für die Berechnung der Formfaktoren von Eisen und Holmium das Modell des lokalisierten Magnetismus in einem Ferromagneten. Darin beschreiben wir die elastische Streuung von Neutronen an magnetischen Elementen als Wechselwirkung des Neutronenspins mit dem magnetischen Feld, das von Elektronenspins nichtaufgefüllter Schalen hervorgerufen wird. Der Begriff 'lokalisiert' ist dabei so zu verstehen, dass sich die Wellenfunktionen von ungepaarten Elektronen benachbarter Atome nicht überlappen.

Im Kapitel 2.1.1 haben wir den Formfaktor $f(\vec{h})$ über den Vektor

$$\vec{E}(\vec{h}) = \vec{h} \times (\mu f(\vec{h}) \times \vec{h})$$

eingeführt, der die Wechselwirkung über die Matrixelemente

$$\vec{E}(\vec{h}) = -D \langle \Phi | \hat{Q}^\perp(\vec{h}) | \Phi \rangle$$

beschreibt. Für den Fall einer reinen Spinmagnetisierung, in der das Bahnmoment entweder durch Kristallfeldeffekte ausgelöscht oder aufgrund der Hundschen Regel Null ist, kann die Magnetisierungsdichte direkt durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen angegeben werden.

$$f(\vec{h}) \sim \langle \Phi | \exp(i\vec{h}\vec{r}) | \Phi \rangle = \int \Phi \exp(2\pi i\vec{h}\vec{r}) \Phi \, d\vec{r}$$

Zur Berechnung der Matrixelemente benutzt man nach der Hartree-Fock Methode berechnete Eielektronenwellenfunktionen, die in einen Radial- und Winkel-Term aufgespalten werden

$$|\Psi_e\rangle = R(r) \sum_m a_m Y_1^m(\theta, \phi) = |1m\rangle$$

Die Y_1^m sind Kugelflächenfunktionen. Dieses Modell reiner Spinstreuung werden wir für die Berechnung der Formfaktoren von Eisen benutzen. Die zusätzlichen Beiträge der Spin-Bahn Kopplung berücksichtigen wir durch einen separaten Term

in Dipolnäherung.

Für einen Bahndrehimpuls ungleich Null ist die Magnetisierungsdichte nicht auf reine Spinanteile zurückzuführen, und der Formfaktor wird durch den vollständigen Wechselwirkungsoperator $\hat{Q}^1(\hbar)$ bestimmt. Wir benutzen zur Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi | \hat{Q}^1(\hbar) | \psi \rangle$ die Tensoroperator Methode, die auf einem Formalismus der Racah-Algebra (Racah, 1942), aufbaut und deren Prinzip wir im nächsten Kapitel erläutern.

4.2.1 Die Tensoroperator Methode

Physikalische Größen können durch Tensoroperatoren, in denen die Symmetrieeigenschaften des physikalischen Vorgangs eingehen, ausgedrückt werden. Das Konzept der irreduziblen Tensoroperatoren ist mathematisch sehr aufwendig und physikalisch nicht in jedem Schritt interpretierbar. Es liefert in unserem Fall einen Ausdruck, mit dem sich Formfaktoren ohne Näherung berechnen lassen. Eine ausführliche Behandlung des Formalismus ist in Edmonds (1960) oder Judd (1963) zu finden, für die Ableitung der Formfaktoren sei auf den ausführlichen Artikel von Lovesey und Rimmer verwiesen, den wir hier mit L.R. zitieren.

Tensoren der Form T_Q^K sind durch zwei ganze Zahlen K und Q charakterisiert. $K \geq 0$ gibt den Rang oder die Stufe des Tensors an, für seine Komponenten Q gilt $Q \leq K$. Vektoren $v(x,y,z)$ entsprechen Tensoren 1. Stufe mit den Komponenten

$$v_0 = v_z$$

$$v_{\pm 1} = \mp \sqrt{1/2} (v_x \pm i v_y)$$

Für Matrixelemente zwischen Tensoren T_Q^K und Basisfunktionen $|lm\rangle$ besteht die Beziehung

$$\langle lm | T_Q^K | l'm' \rangle = (-1)^{K-l'+1} \frac{\langle 1m | KQ1'm' \rangle}{(2l+1)^{1/2}} [1 || T^K || 1']. \quad (1)$$

In dieser Form sind die symmetriebestimmenden Quantenzahlen m, m' und Q in den sogenannten Clebsch-Gordan Koeffizienten $\langle 1m | KQ1'm' \rangle$ von dem reduzierten Matrixelement $[1 || T^K || 1']$ separiert. Clebsch-Gordan Koeffizienten sind von Rotenberg, Bivings, Metropolis und Wooton (1959) tabelliert und werden meist in ihrer symmetrisierten Form als 3j-Koeffizienten angegeben

$$\langle 1_1 m_1 1_2 m_2 | 1_3 m_3 \rangle = (-1)^{1_1 - 1_2 + m_3} (2l_3 + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & 1_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$$

Sie sind nur dann von Null verschieden, wenn sowohl die Dreiecksbeziehungen

$$|1_1 - 1_2| \leq 1_3 \leq (1_1 + 1_2)$$

als auch

$$m_1 + m_2 = m_3$$

erfüllt sind.

Im reduzierten Matrixelement drückt sich die Beziehung zwischen dem Operator T und den Wellenfunktionen $|lm\rangle$ aus: Mit dem Operator $\hat{Y}_Q^K$ der Kugelflächenfunktionen gilt z.B.:

$$[1 \parallel Y^K \parallel 1'] = (-1)^1 (21' + 1) \frac{2K+1}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & K & 1' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Das Produkt zweier Kugelflächenfunktionen Y_1^m kann in eine Summe entwickelt werden (Edmonds, 4.6.5)

$$Y_{11}^{m_1}(\vec{r}) Y_{12}^{m_2}(\vec{r}) = \sum_{KQ} \left(\frac{(21_1+1)(21_2+1)(2K+1)}{4\pi} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & K \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} Y_Q^{K*}(\vec{r}) \begin{pmatrix} 1_1 & 1_2 & K \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Mit diesen Definitionen können die Matrixelemente $\langle \Psi | \hat{Q}^\perp(\vec{h}) | \Psi \rangle$ in Tensorform umgeschrieben werden. Im Wechselwirkungsoperator

$$\hat{Q}^\perp(\vec{h}) = \sum_i \exp(i\vec{h}\vec{r}_i) (\vec{h} \times (\vec{s}_i \times \vec{h})) + \frac{1}{|\vec{h}| \hbar} (\vec{h} \times \vec{p}_i)$$

wird der Einheitsvektor $\vec{h}$ durch seine Tensordarstellung in sphärischer Komponentenschreibweise ersetzt

$$\vec{h}_q = \frac{4\pi}{3}^{1/2} Y_q^1(\vec{h}).$$

Der Bahnterm $(\vec{h} \times \vec{p}_i)$ entwickelt sich mit dem Gradientenoperator $\vec{\nabla}$ anstelle des Impulses $\vec{p}$ zu

$$(\vec{h} \times \vec{p}_i)_q = -i\sqrt{2} \sum_{q_1 q_2} \vec{h}_{q_1} \vec{\nabla}_{q_2}^1 \langle 1q_1 1q_2 | 1q \rangle$$

Für den Exponentialterm $\exp(i\vec{h}\vec{r})$ führt die Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen

$$\exp(i\vec{h}\vec{r}) = 4\pi \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{Q=-K}^K i^K j_K(hr) Y_Q^K(\vec{r}) Y_Q^{K*}(\vec{h}) \quad (\text{Edmonds 5.8.3})$$

zu einem Ausdruck, der $\vec{h}$ von $\vec{r}$ entkoppelt und in dem ihr skalares Produkt nur als Argument in die Bessel Funktionen j_k der Ordnung k eingeht.

Mit den Formeln (1), (2) und (3) kann das Matrixelement in Summenterme entwickelt werden, die keine gemischten Argumente mehr aufweisen. Mit (1) und (2) wird das Matrixelement aufgespalten, die von $\vec{r}$ abgeleiteten Kugelflächenfunktionen der Wellenfunktion und der Exponentialentwicklung werden mit (3) zusammengefasst, ebenso die von dem Streuvektor $\vec{h}$ abhängigen Kugelflächenfunktionen. Die Funktionen $R(r)$ und $j_k(hr)$ sind in den als Radialintegrale der Ordnung k bezeichneten Erwartungswerten $\langle j_k(h) \rangle$

$$\langle j_k(h) \rangle = \int_0^\infty dr |R(r)|^2 r^2 j_k(hr)$$

enthalten.

Wir nehmen an, dass mehrere ungepaarte Elektronen eines Atoms alle derselben Schale angehören und die gleiche radiale Abhängigkeit $R(r)$ in ihren Wellenfunktionen aufweisen. Für ein Mehrelektronensystem 1^n (n Elektronen mit der Bahnquantenzahl 1) sei seine Wellenfunktion in folgender Form gegeben:

$$|\psi_e\rangle = \sum_{\theta JM} |1^n \theta JM\rangle \langle \theta JM | \psi_e \rangle ,$$

mit J = Gesamtdrehimpuls, M = z-Komponente von J und θ = Index zur Kennzeichnung von J -Mannigfaltigkeiten. Aufgrund des Dipolcharakters der magnetischen Wechselwirkung ist $\vec{E}(\vec{h})$ ein Vektor und wir erhalten für seine Komponenten E_q als Ergebnis der Wechselwirkung (L.R. 4.60)

$$E_q = - \sum_{K''Q''} \sqrt{4\pi} Y_{Q''}^{K''}(\vec{h}) \sum_{K'Q'} \left[\sum_{\substack{\theta JM \\ \theta' J' M'}} \langle \theta' J' M' | \psi_e \rangle \langle \psi_e | \theta JM \rangle \right. \\ \left. \times \{ A(K'', K') + B(K'', K') \} \langle K' Q' J' M' JM \rangle \right] \langle K'' Q'' K' Q' 1q \rangle$$

Der Term $Y_{Q''}^{K''}(\vec{h})$ gibt die Orientierung des Streuvektors $\vec{h}$ zur Quantisierungsachse an, während die Grössen $A(K'', K')$ und $B(K'', K')$ den Bahn- und Spinanteil der Wechselwirkung beschreiben, deren explizite Form von Lovesey und Rimmer angegeben ist (L.R. 5.24; 5.32-34). Für ihre Berechnung ist entscheidend, dass sie in einen von den Radialintegralen $\langle j_k(h) \rangle$ abhängigen und unabhängigen Term zerlegt werden können. Die von den $\langle j_k(h) \rangle$ unabhängigen Terme lassen sich für den Grundzustand der dreiwertigen Ionen der Seltenen Erden mit Resultaten von Lander und Brun (1970) berechnen.

Die Koeffizienten $\langle \psi_e | \theta JM \rangle$ geben die Entwicklung der Wellenfunktion $\langle \psi_e |$ nach den Basisfunktionen $|\theta JM\rangle$ an. Kann ein magnetisches Ion nicht mit den Zuständen $|\theta JM\rangle$ charakterisiert werden, sind spezifische, dem System angepasste, Basisfunktionen zu wählen.

Jede der Komponenten von E_q enthält den magnetischen Formfaktor $\mu f(\vec{h})$ in gleicher Form. Es genügt, ihn aus nur einer Komponente abzuleiten. Im Hinblick auf elastische Streuung mit polarisierten Neutronen berechnet man E_0 , da durch die vorgegebene Polarisationsrichtung nur diese Komponente im Experiment zugänglich ist. Beiträge von E_1 oder E_{-1} verursachen einen Spinumklapprozess und müssten durch Polarisationsanalyse der gestreuten Neutronen ermittelt werden (Moon, Riste, Koehler 1969).

4.3 Kristallfeld- und Molekularfeldmodelle

In der Analyse der experimentellen Magnetisierungskurven betrachten wir die Wechselwirkungen zwischen einem Bezugsion und seiner Umgebung. Dabei unterscheidet man im Wesentlichen das elektrostatische Potential und die magnetischen Wechselwirkungen. Eine gute Näherung für das stark inhomogene elektrische Feld, das von den Nachbarionen ausgeht, liefert das Punktladungsmodell, in dem die Nachbarn q_j als punktförmige Ladungen am Ort $\vec{R}_j$ aufgefasst und ihre Beiträge zu einem Kristallfeldpotential V_{KF} am Ort $\vec{r}$ des zu betrachtenden Ions aufsummiert wird.

$$V_{KF}(\vec{r}) = \sum_j \frac{q_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}.$$

In einer Entwicklung nach Kugelflächenfunktionen (Hutchings, 1964) schreibt sich das Potential

$$V_{KF}(r, \theta, \phi) = 4\pi \sum_j q_j \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{2K+1} \frac{r^K}{R_j^{K+1}} \sum_{Q=-K}^K (-1)^Q Y_Q^{K*}(\theta_j, \phi_j) Y_Q^K(\theta, \phi)$$

mit $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ und $\vec{R}_j = (R_j, \theta_j, \phi_j)$.

In dieser Form können die nichtverschwindenden Matrixelemente $\langle \psi | V_{KF} | \psi \rangle$ im Störhamiltonoperator über die lokale Symmetrie des Bezugsions bestimmt werden (siehe z.B. Anhang B). Mit $|\psi\rangle = |\bar{L}\bar{S}\bar{J}\bar{J}_z\rangle$ lassen sich die Matrixelemente für einen festen Drehimpuls $\bar{J}$ nach der von Stevens (1952) dargelegten Methode durch 'operator equivalents' berechnen. Hierbei ersetzt man die in der kartesischen Potentialentwicklung auftretenden x-, y- und z-Terme durch die Drehimpulsdarstellungen J_x , J_y und J_z unter Berücksichtigung ihrer Kommutationseigenschaften. Man erhält damit Operatoren $\hat{O}_n^m$, die die gleichen Drehtransformationseigenschaften besitzen wie das Potential V_{KF} selbst. Der Hamiltonoperator für das Kristallfeld schreibt sich somit

$$\mathcal{H}_{KF} = \sum_i B_{in} \hat{O}_{in}^m$$

in denen die Kristallfeldparameter B_{in} Funktionen der Radialverteilung und Anzahl der nicht spinkompensierten Elektronen sind. Für ein kubisches Kristallfeld lautet z.B. $\mathcal{H}_{KF}$ (Hutchings, 1964):

$$\mathcal{H}_{KF} = B_4 (O_4^0 + 5 O_4^4) + B_6 (O_6^0 - 21 O_6^4)$$

Aus Vergleichsgründen zieht man aus den O_4^m und O_6^m ihnen jeweils gemeinsame Faktoren F_4 und F_6 , die für die Seltenen Erden von Lea, Leask und Wolf (1962) tabelliert sind. Diese Autoren tabellierten ausserdem normalisierte Grössen der Eigenvektoren und Eigenwerte für alle Multipletts mit $2 \leq J \leq 8$. Sie führen dazu normierte Kristallfeldparameter W und x ein, die durch

$$Wx = B_4 F_4$$

$$W(1 - |x|) = B_6 F_6 \quad \text{mit} \quad -1 < x < +1$$

definiert sind. Daraus folgt, dass das Verhältnis der Terme 4. und 6. Ordnung nur durch den Wert von x bestimmt wird und W als Skalierungsgrösse eingeht

$$\frac{B_4}{B_6} = \frac{x}{1 - |x|} \frac{F_6}{F_4}$$

Mit diesen heute gebräuchlichen Kristallfeldparametern lautet der Hamiltonoperator für ein kubisches Kristallfeld:

$$\mathcal{H}_{KF} = \frac{Wx}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{W(1-|x|)}{F_6} (O_6^0 - 21 O_6^6)$$

Man bestimmt die Parameter W und x durch Anpassung an experimentelle Daten, da bisherige Theorien noch keine gute Beschreibung der realen Verhältnisse bieten.

4.3.1 Das Molekularfeldmodell

Neben den zuvor beschriebenen anisotropen Coulombwechselwirkungen tragen Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Ionen untereinander und mit äusseren Feldern bei. Wir erweitern dazu den Hamiltonoperator um den Störterm H_{mol} , der den Beitrag der Wechselwirkung im Modell der Molekularfeldnäherung beschreibt. In dieser Näherung nimmt man an, dass auf jedes magnetische Ion ein zur Magnetisierung proportionales Magnetfeld wirkt. Dieser isotrope Ansatz ergibt sich aus einer Analogie zur Heisenbergschen Austauschwechselwirkung zwischen zwei Spins $\vec{S}_i$ und $\vec{S}_j$ mit dem Austauschkoefizienten Γ :

$$\mathcal{H}_{aus} = - \Gamma \vec{S}_i \vec{S}_j$$

In einem ferromagnetisch geordneten Kristall besteht zwischen allen Momenten eine ordnende Wechselwirkung, die für ein Ion am Ort i

$$\mathcal{H}_{aus} = - \Gamma \vec{S}_i \sum_{j=1}^N \vec{S}_j$$

mit N Ionen im Volumen V des Kristalls lautet. Diese Wechselwirkung kann formal als einem am Ort i wirkenden Austauschfeld $\vec{H}_{aus}^i$ gleichwertig angenommen werden

$$\mathcal{H}_{aus} = - \vec{S}_i \vec{H}_{aus}^i = - \frac{\Gamma}{g \mu_B} \mu_{Si} \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_{Sj} = - \vec{\mu}_{Si} \vec{H}_{aus}^i$$

wobei die Spins $\vec{S}_j$ durch ihre Momente $\vec{\mu}_{Sj} = g \mu_B \vec{S}_j$ ersetzt werden können. Wir betrachten jetzt nur noch Komponenten parallel zur Richtung der leichten Magnetisierung und ersetzen die $\vec{\mu}_{Sj}$ durch ihre Erwartungswerte $\vec{\mu}_j = \langle \vec{\mu}_{Sj} \rangle$

$$\mathcal{H}_{aus} = - \frac{\Gamma}{g \mu_B} \mu_{Si} \sum_{j=1}^N \vec{\mu}_j = - \vec{\mu}_{Si} \langle \vec{H}_{aus}^i \rangle$$

und erhalten für die Austauschenergie

$$E_{aus} = - \langle \vec{\mu}_{Si} \rangle \langle \vec{H}_{aus}^i \rangle = - \vec{\mu}_i \langle \vec{H}_{aus}^i \rangle.$$

Nach thermischer Mittelung, die die Umbesetzung verschiedener Energiezustände der Ionen berücksichtigt, erhält man

$$E_{aus} = - \overline{\vec{\mu}_i} \langle \vec{H}_{aus}^i \rangle.$$

Hierin entspricht $\overline{\vec{\mu}_i}$ der Magnetisierung der Probe und bei reinem Spinmagnetismus der experimentell zugänglichen Magnetisierung $\vec{\mu}$. Dasselbe gilt für das

gemittelte Austauschfeld

$$\langle \overline{H}_{\text{aus}} \rangle = n' \overline{\mu}_j$$

in dem n' als Austauschfeldkonstante eingeht.

Wir gehen jetzt zur $|JM\rangle$ -Darstellung über, in der die magnetischen Momente $\overline{\mu}_j$ mit dem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ verknüpft sind. Die Projektion von $\vec{S}$ auf $\vec{J}$ führt zum Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_{\text{mol}} = - \left[(g_J - 1)^2 \vec{J}_i \sum_{j=1}^N \vec{J}_j \right] = - \overline{\mu}_{Ji} \hat{H}_{J\text{mol}}^i$$

und zur Molekularfeldenergie

$$E_{\text{mol}}^i = - \overline{\mu}_{Ji} \overline{H}_{J\text{mol}}^i = n \overline{\mu}_{Ji} \overline{\mu}_{Jj}$$

$$\text{mit } \hat{H}_{J\text{mol}}^i = \frac{2(g_J - 1)}{g_J} \hat{H}_{\text{aus}}^i.$$

Zur Berechnung der gesamten Austauschenergie in der Probe ist über alle N Ionen zu summieren:

$$E_{\text{mol}} = - \frac{n}{2N} \sum_{i=1}^N E_{i\text{mol}} = - \frac{n}{2} \overline{\mu}_i \overline{\mu}_j.$$

In dieser Form beschreibt man eine isotrope Wechselwirkung in einem Ferromagneten durch ein axiales Molekularfeld $\hat{H}_{\text{mol}}$, in dem man nur die Spin-Spin Wechselwirkung beim Übergang in die $|JM\rangle$ -Darstellung berücksichtigt und das Molekularfeld durch den skalaren Molekularfeldkoeffizienten n proportional zur Magnetisierung annimmt. Die Vernachlässigung des über die Spin-Bahnkopplung an das anisotrope Kristallfeld gekoppelten anisotropen Teils der Wechselwirkung kann in erweiterten Modellen berücksichtigt werden.

Ist noch ein äusseres Feld H_{ext} eingeschaltet, so ist das auf ein Moment $\overline{\mu}$ wirkende effektive Magnetfeld in der Molekularfeldnäherung gegeben durch

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{ext}}$$

und der Hamiltonoperator für das Molekularfeld wird

$$H_{\text{mol}} = - \overline{\mu} H_{\text{eff}}.$$

Die Austausch- und Molekularfeldkoeffizienten hängen in sehr starkem Masse von den Ladungsverteilungen der Ionen ab und lassen sich nicht einfach abschätzen. Man bestimmt sie z.B. aus der Ordnungstemperatur T_C über das Curie-Weiss Gesetz (Kittel, 1973)

$$T_C = n C = \frac{n\mu^2}{3 k_B}.$$

Kapitel 5

AUSWERTUNG DER EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE

Aufbauend auf den im vorigen Kapitel erläuterten Modellen analysieren wir in diesem Kapitel die experimentellen Ergebnisse. Im ersten Teil werten wir die Magnetisierungsmessungen von HoFe_2 aus. Im zweiten Teil befassen wir uns mit der Auswertung der Messung mit polarisierten Neutronen an LuFe_2 . Hierzu geben wir eine detaillierte Ableitung der theoretischen magnetischen Strukturamplituden für das mit tetraedrischer Symmetrie angeordnete Eisen. Im letzten Teil werten wir die Messung mit polarisierten Neutronen an HoFe_2 aus. Nach Separation der magnetischen Beiträge, die vom Eisen herrühren, vergleichen wir die experimentellen Formfaktoren von Holmium mit berechneten Werten des Ho^{3+} -Ions.

5.1 Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen

Aus den experimentell bestimmten Magnetisierungskurven können die Kristallfeld- und Austauschwechselwirkungsparameter für HoFe_2 berechnet werden. Wir betrachten dazu die Effekte der beiden Wechselwirkungen im Modell des Molekular- und Kristallfeldes. Die Austauschenergie zwischen zwei atomaren Momenten $\vec{\mu}_i$ und $\vec{\mu}_j$ im Molekularfeld ist $E_{\text{aus}} = n_{\text{aus}} \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j$ mit n_{aus} = Koeffizient des Molekularfeldes. Für HoFe_2 kann man ansetzen

$$E_{\text{aus}} = 1/2 n_{\text{Fe-Fe}} \mu_{\text{Fe}}^2 + 1/2 n_{\text{Ho-Ho}} \mu_{\text{Ho}}^2 + n_{\text{Fe-Ho}} \vec{\mu}_{\text{Ho}} \vec{\mu}_{\text{Fe}}$$

Der 1. Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Eisenmomenten, deren Grösse aus der Ordnungstemperatur von LuFe_2 oder YFe_2 bestimmt wird. Die kristallographische Umgebung (Abstände) von Eisen in HoFe_2 entspricht eher derjenigen in YFe_2 als LuFe_2 . Zur Abschätzung der Wechselwirkungsenergie verwenden wir deshalb $T_{\text{C(Fe)}} \sim 550$ K, die zwischen den Werten von LuFe_2 ($T_{\text{C}} = 596$ K) und YFe_2 ($T_{\text{C}} = 537$ K) liegt (Buschow, 1977).

$$E_{\text{Fe}} = 1/2 n_{\text{Fe-Fe}} \mu_{\text{Fe}}^2 = 3/2 k_{\text{B}} T_{\text{C(Fe)}}.$$

Mit $T_{\text{C(Fe)}} = 550$ K ergibt sich

$$E_{\text{Fe}} = 825 \text{ K.}$$

Der 2. Term beschreibt die Ho-Ho Wechselwirkung, deren Grösse von der Ordnungstemperatur von HoNi_2 mit dem unmagnetischen Nickel abgeleitet wird (Skrabek und Wallace, 1963).

$$E_{\text{Ho}} = 1/2 n_{\text{Ho-Ho}} \mu_{\text{Ho}}^2 = 1/2 n_{\text{Ho-Ho}} (g_{\text{J}} \mu_{\text{B}} J_{\text{z}}^{\text{Ho}})^2 = 3/2 k_{\text{B}} T_{\text{C(HoNi}_2\text{)}}$$

Mit $T_{\text{C(HoNi}_2\text{)}} = 13$ K ergibt sich $E_{\text{Ho}} = 19.5$ K.

Im ferrimagnetischen Modell bestimmt sich die Ordnungstemperatur von HoFe_2 als (Kittel 1973):

$$T_c(\text{HoFe}_2) = \frac{E_{\text{Fe}}}{3} + \frac{E_{\text{Ho}}}{3} + \sqrt{\left(\frac{E_{\text{Fe-Ho}}}{3}\right)^2 + \left(\frac{E_{\text{Fe}}}{3} - \frac{E_{\text{Ho}}}{3}\right)^2}$$

Bei bekannter Ordnungstemperatur $T_c(\text{HoFe}_2)$ kann die Austauschwechselwirkungsenergie $E_{\text{Fe-Ho}}$ berechnet werden. Einsetzen von $T_c(\text{HoFe}_2) = 608 \text{ K}$ führt zu $E_{\text{Fe-Ho}} \sim 550 \text{ K}$.

Diese Rechnungen bestätigen, dass die Ordnungstemperatur im Wesentlichen von der Fe-Fe-Wechselwirkung definiert wird. Vergleicht man die Wechselwirkungen Fe - Ho mit denen von Ho - Ho, so sind letztere um eine Größenordnung kleiner und werden nachfolgend vernachlässigt. Der auf Holmium wirkende Austauschhamilton-Operator $\mathcal{H}$ kann dann in folgender Form geschrieben werden

$$\mathcal{H}_{\text{aus}} = g_J \mu_B \vec{J} (\vec{H}_M + \vec{H}_{\text{ext}}),$$

mit dem Molekularfeld $\vec{H}_M = n_{\text{Fe-Ho}} \vec{\mu}_{\text{Fe}}$ und dem angelegten Feld $\vec{H}_{\text{ext}}$.

Die auf die Holmiumatome einwirkenden Kristallfeldeffekte lassen sich durch das in Kapitel 4.3 erläuterte Punktladungsmodell beschreiben, das für die vorliegende kubische Symmetrie nur Terme 4. und 6. Ordnung enthält (Hutchings, 1964). Der zugehörige Hamilton-Operator lautet

$$\mathcal{H}_{\text{KF}} = B_4 \hat{O}_4 + B_6 \hat{O}_6,$$

wobei die Operatoren $\hat{O}_4$ und $\hat{O}_6$ Kombinationen der 'operator equivalents' von Stevens (1968) darstellen. Wählt man die Quantisierungsachse z parallel zu $[0 0 1]$ und x parallel zu $[1 0 0]$, so ergeben sich für $\hat{O}_4$ und $\hat{O}_6$

$$\begin{aligned} \hat{O}_4 &= O_4^0 + 5 O_4^4 \\ \hat{O}_6 &= O_6^0 - 21 O_6^4. \end{aligned}$$

Wählt man x parallel zu $[1 1 0]$, erhält man

$$\begin{aligned} \hat{O}_4 &= O_4^0 - 5 O_4^4 \\ \hat{O}_6 &= O_6^0 + 21 O_6^4. \end{aligned}$$

Von den Koeffizienten B_4 und B_6 geht man zu normierten Parametern W und x (Lea, Leask, Wolf, 1962) mit

$$Wx = B_4 F_4$$

$$W(1 - |x|) = B_6 F_6$$

über. F_4 und F_6 sind Faktoren, die den Operatoren O_4 bzw. O_6 gemeinsam sind. Ihre Werte sind für Holmium: $F_4 = 60$, $F_6 = 13860$.

Da die Momente $\vec{\mu}_{\text{Fe}}$, $\vec{\mu}_{\text{Ho}}$ und $\vec{H}_{\text{ext}}$ koplanar sind, diagonalisieren wir den Störhamilton-Operator $\mathcal{H}_{\text{st}} = \mathcal{H}_{\text{aus}} + \mathcal{H}_{\text{KF}}$ nach einem von Bak (1974) vorgeschlagenen Verfahren in einer Ebene, die durch die Achsen z und x definiert ist.

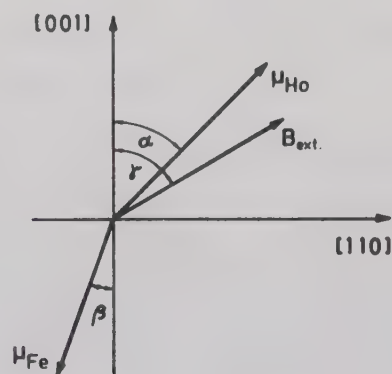
$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{st}} &= \frac{Wx}{F_4} (O_4^0 + 5 O_4^4) + \frac{W(1-|x|)}{F_6} (O_6^0 - 21 O_6^4) \\ &\quad + g \mu_B J_z (\vec{H}_M^z + \vec{H}_{\text{ext}}^z) + g \mu_B J_x (\vec{H}_M^x + \vec{H}_{\text{ext}}^x) \end{aligned}$$

Die Indizes z und x kennzeichnen die entsprechenden Projektionen auf die z - und x -Achsen. Mit der oben angeführten Definition der Achsen kann die Diagonalisierung der Richtungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ durchgeführt werden. Für die Richtung $[1\ 1\ 1]$ definieren wir x parallel zu $[1\ 1\ 0]$, im Hamilton-Operator kehren sich dabei nur die Vorzeichen von O_4^4 und O_6^6 um. Die Diagonalisierung von $\mathcal{H}_{st}$ führt zu den Eigenwerten J_z und J_x , aus denen Richtung und Grösse des Moments des Ho^{3+} -Ions bestimmt werden können.

Die Parameter zur Beschreibung des Modells erfordern Richtung und Betrag des Eisenmomentes. Wegen seiner vernachlässigbaren Anisotropie setzen wir das aus Neutronenmessungen (Kapitel 5.2.5) bei $T = 4.2\text{ K}$ bestimmte lokale Eisenmoment $\mu_{\text{lok}} = 2.02\ \mu_B$, dessen Variation mit der Temperatur aus dem Magnetisierungsverlauf in LuFe_2 entnommen wird, ein.

Betrachtet man die Berechnung der Magnetisierung entlang $[0\ 0\ 1]$, der Achse der leichten Magnetisierung, so sind die Eisenmomente antiferromagnetisch zu dem Holmiummoment ausgerichtet, und die Diagonalisierung bereitet keine Schwierigkeiten. Die Situation ändert sich dagegen, wenn das angelegte Feld nicht mehr parallel zu der leichten Magnetisierungsrichtung verläuft. Es kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Richtung des Eisenmoments kollinear mit der des Holmiums bleibt. Figur 5-1 veranschaulicht die Situation für ein gegen $[1\ 1\ 0]$ geneigtes Feld.

Figur 5-1:
Richtungen der Holmium- und
Eisenmomente im Einfluss eines
äusseren Feldes $\vec{H}_{\text{ext}}$.



Der stabile Zustand stellt sich dann ein, wenn die Momente von Holmium und Eisen im Gleichgewicht mit den sie umgebenden Feldern sind.

Für Holmium sind dies: a.) die Kristallfeldeffekte, die die Tendenz haben, das Moment parallel zur Richtung $[0\ 0\ 1]$ zu drehen, b.) das vom Eisen herrührende Austauschfeld und c.) das angelegte äussere Feld. Jedes dieser Felder hat das Bestreben, das Holmiummoment in seine Richtung zu ziehen.

Das Eisenmoment mit seiner vernachlässigbaren Anisotropie befindet sich im Gleichgewicht zwischen dem vom Holmium verursachten Molekularfeld und dem angelegten Feld. Obwohl die $\text{Ho} - \text{Fe}$ Wechselwirkung wesentlich grösser als der

Einfluss des angelegten Feldes ist, erscheint es unerlässlich, bei der Diagonalisierung die Nichtkollinearität der Struktur bei einem angelegten Feld zu berücksichtigen.

Der Rechenablauf wurde dann in einer selbstkonsistenten Weise vorgenommen: Mit einer vorgegebenen Richtung des Eisenmoments wurde die Diagonalisierung der Hamilton-Matrix durchgeführt, aus der sich Richtung und Betrag des Holmiummoments bestimmen lassen. Mit diesem Ergebnis berechnet man Richtung und Betrag des Eisenmoments, indem seine magnetische Energie

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}} &= n_{\text{Fe-Ho}} \vec{\mu}_{\text{Fe}} \vec{\mu}_{\text{Ho}} - \vec{H}_{\text{ext}} \vec{\mu}_{\text{Fe}} \\ &= n_{\text{Fe-Ho}} \cos(\alpha, \beta) \mu_{\text{Fe}} \mu_{\text{Ho}} - H_{\text{ext}} \mu_{\text{Fe}} \cos(\gamma, \beta) \end{aligned}$$

minimalisiert wird. Die Winkel α , β und γ geben die Neigung der Momente von Holmium, Eisen und des angelegten Feldes bezüglich der z-Achse an (siehe Figur 5-1).

Der Rechengang wird solange mit entsprechender Änderung der Anfangswerte wiederholt, bis sich Konsistenz in der Eisenrichtung zwischen Anfangs- und Endwert der Rechnung einstellt.

Als Parameter gehen in das Programm die Kristallfeldparameter W und x , sowie der Koeffizient der Austauschwechselwirkung $n_{\text{Fe-Ho}}$ ein. Aus programmiertechnischen Gründen enthält das Programm keine Möglichkeit, eine Ausgleichsrechnung zwischen den gemessenen und berechneten Magnetisierungswerten vorzunehmen. Die Parameter wurden deshalb solange variiert, bis eine annähernde Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Magnetisierungswerte entlang der drei kristallographischen Richtungen gefunden wurde.

Die Kristallfeldparameter W und x bestimmen weitgehend die Anisotropie bei tiefer Temperatur und werden deshalb aus dem Vergleich der Magnetisierungskurven bei $T = 4.2 \text{ K}$ ermittelt. Die Austauschwechselwirkung beeinflusst dagegen die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie, und ihr Wert wurde anhand der bei hohen Temperaturen gemessenen Magnetisierungskurven ermittelt. Beste Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie fanden wir mit folgenden Parametern:

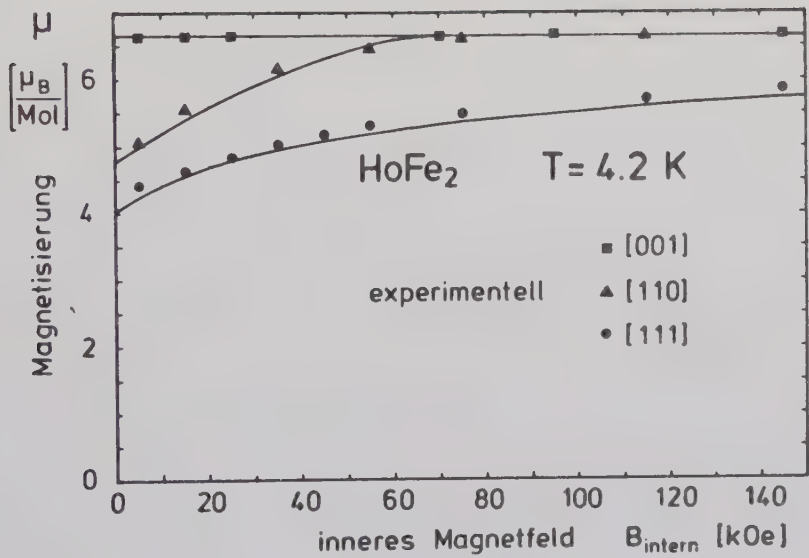
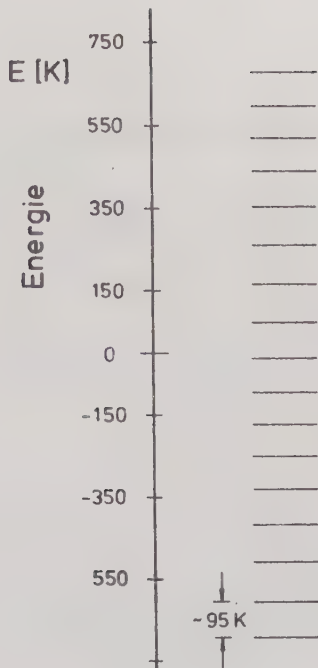
$$W = .077 \text{ K}$$

$$x = -.44$$

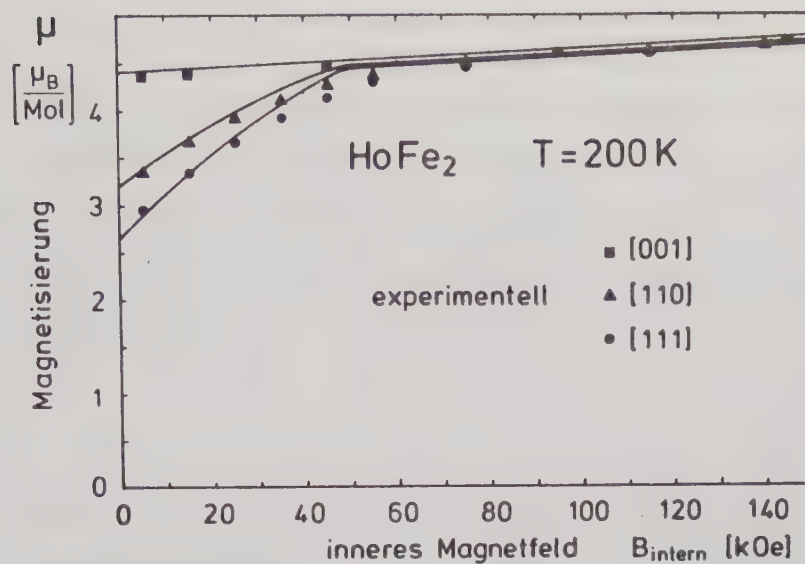
$$n_{\text{Fe-Ho}} = 17.0 \text{ K}/\mu_{\text{B}}$$

Die mit diesen Parametern berechnete Energieaufspaltung des Grundzustandes von Ho^{3+} in HoFe_2 ist in Figur 5-2 wiedergegeben. In den Figuren 5-3 und 5-4 vergleichen wir die berechneten Magnetisierungskurven mit den experimentellen Werten für die Temperaturen $T = 4.2 \text{ K}$ und $T = 200 \text{ K}$. Das Inlet von Figur 3-4 zeigt den Temperaturverlauf der berechneten Magnetisierung für die Richtung der leichten Magnetisierung $[0 \ 0 \ 1]$.

Figur 5-2:
Energieaufspaltung von Ho^{3+} in
 HoFe_2 .



Figur 5-3:
Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten
Magnetisierungen von HoFe_2 bei $T = 4.2$ Kelvin.



Figur 5-4:
Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten
Magnetisierungen von HoFe_2 bei $T = 200 \text{ Kelvin}$.

5.2 Ergebnisse der Messungen mit polarisierten Neutronen: LuFe_2

Die Legierung LuFe_2 nimmt in der Reihe der SE-Fe_2 Laves Phasen eine Sonderstellung ein. Wegen der aufgefüllten 4f-Schale von Lutetium ist von diesem Element kein magnetischer Beitrag zu erwarten, und alle magnetischen Eigenschaften in dieser Legierung können somit dem Eisen zugeschrieben werden. Eine Analyse der experimentellen magnetischen Strukturamplituden mit einem Modell lokalisierten Magnetismus ermöglicht uns, Aussagen über magnetische Eigenschaften von Eisen in LuFe_2 zu geben. Wir vervollständigen dazu die in Kapitel 4.2 begonnene Ableitung theoretischer Formfaktoren für den ferromagnetischen Grundzustand von Eisen.

5.2.1 Ableitung der theoretischen Formfaktoren von Eisen

Zur Berechnung der Formfaktoren von Eisen in LuFe_2 ist die Punktsymmetrie der Eisenatome zu berücksichtigen. Magnetische Streuung von Neutronen an ungepaarten 3d-Elektronen erfolgt wegen des ausgelöschten Bahnmomentes nur über die Wechselwirkung Neutron Elektronenspin. Das mit dem Neutron wechselwirkende Dipolmoment entspricht damit der Spindichte der ungepaarten Elektronen und kann mit dem in Kapitel 4.2 gegebenen Ansatz $\langle \Psi | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | \Psi \rangle$ berechnet werden.

Ausser dem Spinterm wirken bei der Streuung noch Bahnanteile mit, die wir mit einem separaten Formfaktor $f_L(\vec{h})$ berücksichtigen. Dieser ferromagnetische Beitrag ist etwa eine Grössenordnung niedriger und kann isotrop in Dipolnäherung behandelt werden.

$$f_L(\vec{h}) = \langle j_0(\vec{h}) \rangle + \langle j_2(\vec{h}) \rangle, \quad (\text{M.L. Kap.6})$$

in dem die $\langle j_k(\vec{h}) \rangle$ wieder die Radialverteilung der Elektronenbahnen angeben.

5.2.2 Aufspaltung der 3d-Niveaus durch die Punktsymmetrie $\bar{3}m$

In einem freien Atom liegt für die d-Zustände eine 5-fache Entartung ($l=2$) vor. Die Matrix des zugehörigen Hamilton-Operators hat die Diagonalform

m'	0	2	-1	-2	1
m	0	2	-1	-2	1
0	a				
2		a			
-1			a		
-2				a	
1					a

Wir behandeln nur 3d-Elektronen und unterdrücken der einfacheren Darstellung halber die Quantenzahl 1, solange keine Unklarheiten dadurch entstehen. Bringen wir das Atom in einen Kristall mit periodischer Anordnung von Ladungen, wirkt auf das Atom das Kristallfeldpotential V_{KF} , das über die umgebenden Ladungen aufsummiert wird. Es wirkt als Störung auf den isotropen Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{iso} + V_{KF}.$$

Dieses Potential erniedrigt die Symmetrie der freien Drehgruppe und hebt damit teilweise oder vollständig die Entartung der d-Zustände auf. Es bieten sich zwei Möglichkeiten an, die Aufspaltung der Niveaus zu bestimmen: Entweder durch direkten Ansatz des Potentials oder mit den Mitteln der Gruppentheorie. Erstere Methode geben wir im Anhang wieder, hier verwenden wir den gruppentheoretischen Ansatz.

Die Eisenatome befinden sich in der Laves Phase auf Plätzen der Punktsymmetrie $\bar{3}m$, die der Gruppe D_{3d} entspricht. Sie ist das direkte Produkt der dreizähligen Drehgruppe D_3 und dem Inversionsoperator c_i

$$D_{3d} = D_3 \oplus c_i$$

Die Ausreduktion der Darstellung D_2 freier d-Elektronen nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe D_3 ergibt (Koster, Dimmock, Wheeler, Statz 1963)

$$D_2 = \Gamma_1 + 2 \Gamma_3$$

in der Γ_1 eindimensionale und Γ_3 zweidimensionale Darstellungen sind. Der Hamiltonoperator des gestörten Systems mischt Zustände magnetischer Quanten, in der sich die Quantenzahlen m und m' um $\Delta m = 0, \pm 3$ unterscheiden. Er nimmt damit folgende Form an

m'	0	2	-1	-2	1
m	0	2	-1	-2	1
0	a				
2		b*	d		
-1		d	c		
-2				b*-d	
1				-d	c

Aus Symmetriegründen gilt:

$$\langle 2 | V_{KF} | -1 \rangle = - \langle -2 | V_{KF} | 1 \rangle$$

dessen Eigenwerte zu bestimmen sind. Aus der ersten Unterdeterminante

$$\begin{vmatrix} b-E & d \\ d^* & c-E \end{vmatrix} = 0$$

erhalten wir

$$E^2 - E(b + c) + bc - dd^* = 0,$$

aus der zweiten ergibt sich

$$E^2 - E(b + c) + bc - dd^* = 0.$$

Die Eigenwertgleichungen der beiden Unterdeterminanten stimmen überein, und wir setzen für sie die Eigenwerte E_3 und E'_3 an. Die entsprechenden Eigenvektoren gewinnen wir durch einen allgemeinen Lösungsansatz mit dem Vektor (x_1, y_1) für die Schrödinger-Gleichung der 1. Untermatrix mit der Lösung

$$\begin{aligned} bx_1 + dy_1 &= E_3 x_1 \\ d^* x_1 + cy_1 &= E_3 y_1 \end{aligned}$$

Für die 2. Untermatrix ergeben sich mit dem Lösungsvektor (x_2, y_2) entsprechend

$$\begin{aligned} bx_2 - dy_2 &= E'_3 x_2 \\ -d^* x_2 + cy_2 &= E'_3 y_2 \end{aligned}$$

Zwischen den beiden Eigenvektoren besteht die Relation

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ -y_1 \end{pmatrix}.$$

Der allgemeine Ansatz orthogonaler Wellenfunktionen lautet somit für die beiden

Energieniveaus:

$$E_3: \quad \begin{aligned} \psi_1 &= \cos t |2\rangle + \sin t |-1\rangle \\ \psi_2 &= \cos t |-2\rangle - \sin t |1\rangle \end{aligned}$$

und

$$E'_3: \quad \begin{aligned} \psi'_1 &= \cos s |2\rangle + \sin s |-1\rangle \\ \psi'_2 &= \cos s |-2\rangle - \sin s |1\rangle, \end{aligned}$$

in denen die intrinsischen Koeffizienten $\cos t$ und $\sin t$ die Überlagerung zwischen den Zuständen $|+2\rangle$ und $|+1\rangle$ beschreiben. Die ψ_1 und ψ'_1 sind orthogonal zueinander und die Normierung führt zu $s = t \pm \pi/2$. Mit $s = t + \pi/2$ erhalten wir für die Aufspaltung der Wellenfunktionen von 3d-Elektronen im Kristallfeld mit der Punktsymmetrie $\bar{3}m$ folgende Ausdrücke

$$E_0: \quad \psi_0 = |0\rangle,$$

$$E_2: \quad \begin{aligned} \psi_1 &= \cos t |2\rangle + \sin t |-1\rangle \\ \psi_2 &= \cos t |-2\rangle - \sin t |1\rangle, \end{aligned}$$

$$E'_3: \quad \begin{aligned} \psi_1 &= -\sin t |2\rangle + \cos t |-1\rangle \\ \psi_2 &= -\sin t |-2\rangle - \cos t |1\rangle. \end{aligned}$$

5.2.3 Spin-Formfaktoren der verschiedenen Energieniveaus

Der Spinformfaktor für ein Elektron mit der Wellenfunktion ψ ist gegeben als

$$f_S(\psi) = \langle \psi | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | \psi \rangle.$$

Wir ersetzen die Wellenfunktion ψ durch die im letzten Kapitel gewonnenen Wellenfunktionen $\psi(E_0)$, $\psi(E_3)$ und $\psi(E'_3)$. Für das Niveau E_0 erhalten wir

$$f_S(E_0) = \langle 0 | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | 0 \rangle.$$

Bei den Niveaus E_3 und E'_3 haben wir ihre zweifachen Entartungen zu berücksichtigen und dementsprechend über alle möglichen Besetzungszustände zu mitteln. Mit den Koeffizienten λ_1 und λ_2 bilden wir die Linearkombination der Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2

$$\psi = \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2$$

Einsetzen von ψ_1 und ψ_2 ergibt

$$\begin{aligned} f_S(E_3) &= \langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \rangle \\ &= \lambda_1^2 F_{11} + \lambda_2^2 F_{22} + \lambda_1^* \lambda_2 F_{12} + \lambda_1 \lambda_2^* F_{21}. \end{aligned}$$

Die Wechselwirkungszeit thermischer Neutronen mit den Elektronen übertrifft um Größenordnungen deren Umlaufzeiten. Die Streuung erfolgt somit inkohärent, und die Interferenzterme mit $\lambda_1 \lambda_2$ entfallen. $f_S(E_3)$ vereinfacht sich zu

$$f_S(E_3) = 1/2 (F_{11} + F_{22})$$

mit

$$F_{11} = [\langle 2 | \cos t + \langle -1 | \sin t] \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) [\cos t | 2 \rangle + \sin t | -1 \rangle]$$

und

$$F_{22} = [\langle -2 | \cos t + \langle 1 | \sin t] \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) [\cos t | -2 \rangle + \sin t | 1 \rangle].$$

F_{11} und F_{22} drücken wir durch elementare Formfaktoren f_{mm} , aus

$$F_{11} = \cos^2 t f_{22} + \sin^2 t f_{-1-1} + \cos t \sin t (f_{2-1} + f_{1-2})$$

und

$$F_{22} = \cos^2 t f_{-2-2} + \sin^2 t f_{11} - \cos t \sin t (f_{-21} + f_{-12}).$$

Als elementare Formfaktoren bezeichnen wir die Matrixelemente $\langle m | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | m' \rangle$, in denen der Zustand $|m\rangle$ durch die Einelektronenwellenfunktion $R(r) \sum_m a_m Y_2^m(\theta, \phi)$ gegeben ist

$$f_{mm'} = \langle R(r) \sum_m a_m Y_2^m(\theta, \phi) | \exp(i \vec{h} \cdot \vec{r}) | R(r) \sum_{m'} a_{m'} Y_2^{m'}(\theta, \phi) \rangle.$$

Mit diesen Umformungen berechnen sich die Spinformfaktoren der drei Energieniveaus zu: (Die genaue Ableitung ist dem Anhang B zu entnehmen)

$$f_S(E_0) = \langle j_0 \rangle - \frac{5}{7} \alpha \langle j_2 \rangle + \frac{9}{28} \beta \langle j_4 \rangle$$

$$f_S(E_3) = \langle j_0 \rangle + \frac{5}{14} \alpha (3 \cos^2 t - 1) \langle j_2 \rangle \\ + \left[\frac{3}{56} (5 \cos^2 t - 4) \beta + \frac{15}{4} \sin 2t \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi \right] \langle j_4 \rangle$$

$$f_S(E'_3) = \langle j_0 \rangle + \frac{5}{14} \alpha (3 \cos^2 t - 1) \langle j_2 \rangle \\ + \left[\frac{3}{56} (5 \cos^2 t - 4) \beta - \frac{15}{4} \sin 2t \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi \right] \langle j_4 \rangle$$

mit

$$\alpha = 3 \cos^2 \theta - 1$$

$$\beta = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3.$$

Diese Formfaktoren charakterisieren die Orbitale eines 3d-Elektrons, das sich im Kristallfeld mit der Punktsymmetrie $\bar{3}m$ befindet. Kennzeichnen wir ihre Besetzungszahlen mit a_1 , a_3 und a_3' , so erhalten wir für den Spinformfaktor eines Elektrons

$$f_S = a_1 f(E_0) + a_3 f(E_3) + a_3' f(E'_3)$$

mit der Normierungsbedingung

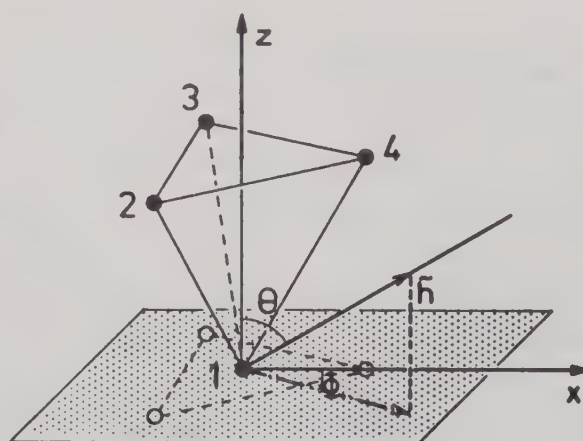
$$a_1 + a_3 + a_3' = 1 \quad (a_1, a_3, a_3' \geq 0).$$

Hierbei ist der Begriff 'Besetzungszahl' nicht im Sinne einer thermischen Besetzung nach Boltzmann Statistik zu verstehen ist, sondern als Besetzungszahl des ferromagnetischen Grundzustands ($T = 0K$), der in erster Näherung als temperaturunabhängig angesehen werden kann.

5.2.4 Magnetische Strukturamplituden

In der Einheitszelle der Laves Phasen befinden sich 8 Formeleinheiten AB_2 , deren 16 B-Atome 4 Tetraeder bilden. Da die Atomlagen innerhalb eines Tetraeders nur durch Rotationsoperationen ineinander überführt werden können, sind sie bezüglich einer beliebigen Raumrichtung nicht äquivalent. Die 4 Tetraeder sind jedoch gegenseitig durch Translationen ineinander überführbar und deshalb untereinander äquivalent. Für den Spinanteil der Strukturamplitude genügt es also, statt über alle 16 Eisenatome zu summieren, die 4 Formfaktoren eines Tetraeders zu berechnen.

Figur 5-5 veranschaulicht das Koordinatensystem, das für die Beschreibung der Tetraeder benutzt wird. Die z-Achse weist von dem betrachteten Atom 1 zur Mitte der von den anderen 3 Atomen aufgespannten Basisfläche des Tetraeders. Die x-Achse geht von dieser Flächenmitte durch eines der 3 Eckatome. Der Streuvektor $\vec{h}$ bildet mit den Achsen die eingezeichneten Winkel θ und ϕ . Sie sind für jede der 4 Tetraederpositionen zu berechnen.



Figur 5-5:
Koordinatensystem zur Beschreibung
der Eisentetraederlage

Multiplizieren wir die Formfaktoren mit dem Spinmoment μ_S , erhalten wir für die Strukturamplitude die Summe

$$FM_S = 4 \sum_{n=1}^4 \mu_S (a_1 f_S(E_0)(\vec{h}) + a_3 f_S(E_3)(\vec{h}) + a_3' f_S(E_3')(\vec{h})).$$

Zu dieser Summe ist noch die isotrope Strukturamplitude des Bahnanteils mit dem Bahnmoment μ_L zu addieren (siehe Kap. 5.2.1)

$$FM_L = 16 \mu_L f_L = 16 \mu_L (< j_0 > + < j_2 >).$$

Wir haben damit einen analytischen Ausdruck zur Berechnung der Strukturamplitude von Eisen in $LuFe_2$ abgeleitet.

Mit den für verschiedene ionische Zustände tabellierten und bekannten $< j_k >$ enthält dieser Ausdruck 6 Parameter, μ_S und μ_L als Skalierungsgrößen für die Spin- und Bahnmomente, a_1 , a_3 und a_3' als Besetzungszahlen der 3d-Orbitale sowie den intrinsischen Parameter $\cos t$. Die Zahl der effektiv benötigten Parameter verringert sich durch die Normierungsbedingung der Besetzungszahlen auf 5.

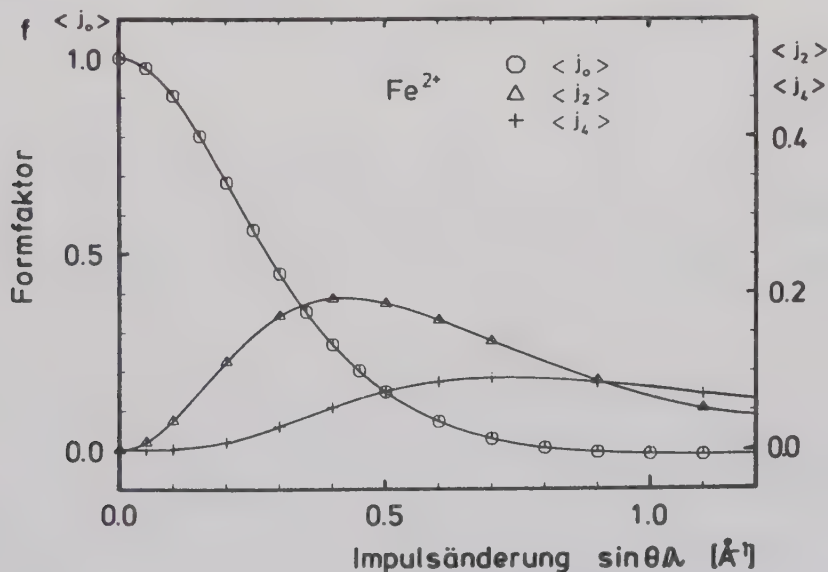
Diese Parameter können nun durch eine Ausgleichsrechnung im Vergleich mit experimentellen Strukturamplituden berechnet werden. Dazu wird die Funktion

$$\varphi = \sum_i w_i (FM_{\text{exp}}(\vec{h}_i) - FM_{\text{ber}}(\vec{h}_i))^2$$

mit den Wichtungskoeffizienten $w = (1/\Delta FM_{\text{exp}})^2$ minimalisiert. Eine Auflistung des FORTRAN-Unterprogramms CALCFE, mit dem die Strukturamplituden berechnet wurden, ist im Anhang B abgedruckt.

5.2.5 Berechnung der Parameter für B // [0 0 1]

Die Berechnung der Formfaktoren hängt in starkem Masse von der Wahl der Radialintegrale $\langle j_k \rangle$ ab. Wir haben für Eisen die von Watson und Freeman (1961) mit einem Hartree-Fock Verfahren berechneten Werte des zweiwertigen Eisenions Fe^{2+} eingesetzt (Figur 5-6). Verschiedene Tests mit Radialintegralen von Fe , Fe^{1+} , Fe^{4+} (Fe^{3+} ist sphärisch und hat keine $\langle j_k \rangle$ mit $n \neq 0$) führten zu nicht-konvergierenden Ausgleichsrechnungen. Dies ist eine Bestätigung für die allgemein übliche Beschreibung der 3d-Metalle durch ihre zweiwertigen Ionen, angewendet z. B. bei reinen 3d-Metallen (Co, Ni, Fe) und einigen ihrer Legierungen.



Figur 5-6:

Radialintegrale von Fe^{2+} (Watson und Freeman, 1961)

Zur Ausgleichsrechnung für die [0 0 1] Orientierung wurden die Strukturamplituden von 24 Reflexen benutzt, 18 von ihnen aus der Äquatorialebene mit (h k 0) und 6 Reflexe (h k 2) vom Typ 4 (siehe Tabelle 3-16). Die veröffentlichten Werte für die $\langle j_k \rangle$ sind nur bis zu $\sin \theta / \lambda = 1.1 \text{\AA}^{-1}$

tabelliert. Deshalb konnten nicht alle in dieser Orientierung gemessenen Reflexe in die Verfeinerung mit einbezogen werden.

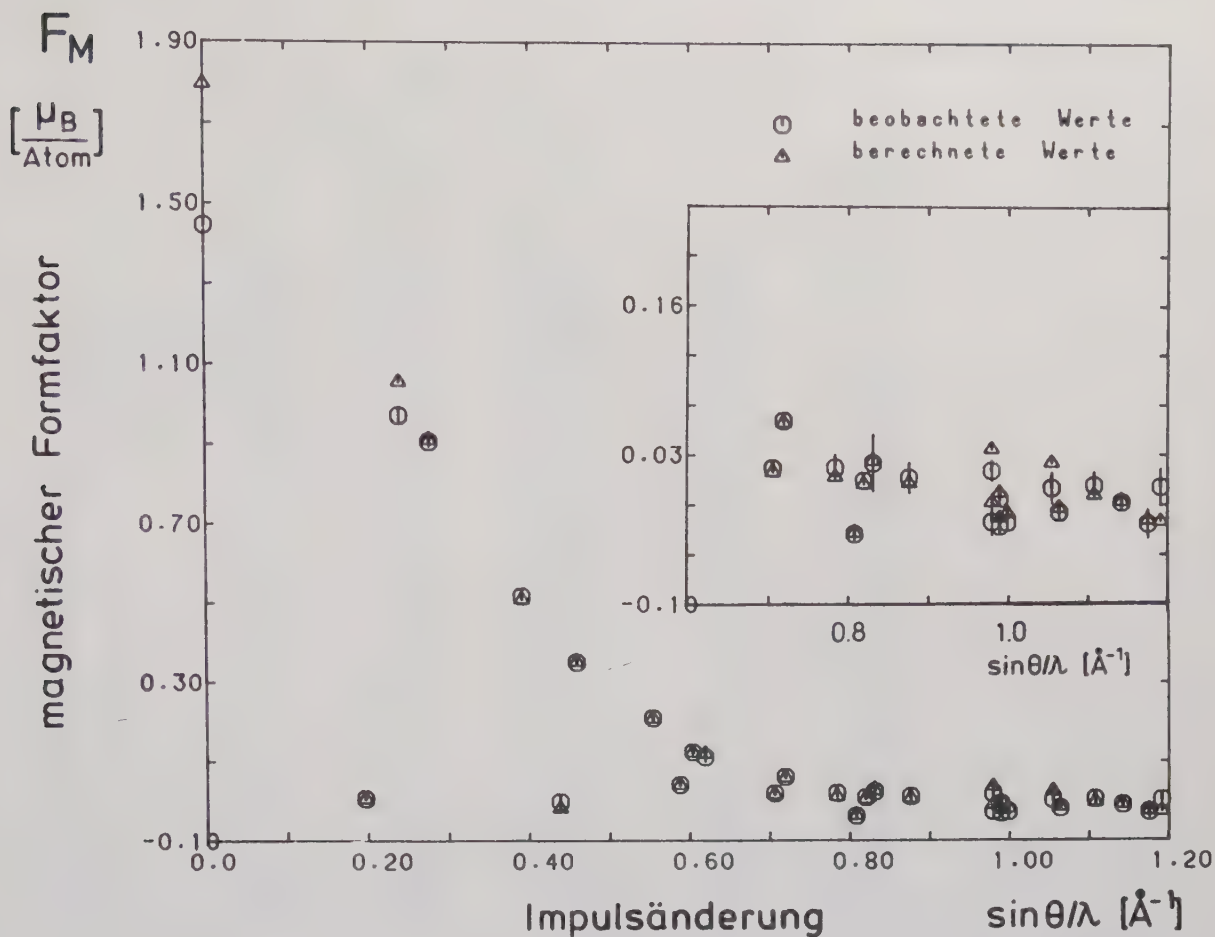
In der 4-zähligen Orientierung sind die Streubeiträge der 4 Atome eines Tetraeders für Reflexe der Äquatorialebene in Phase. Für solche Reflexe (Typen 4, 5 oder 6) besteht zwischen den Parametern a_1 , a_3 und $\cos t$ vollständige Korrelation und eine Verfeinerung ist deshalb nicht möglich. Erst durch Reflexe vom Typ 2, in denen phasenverschobene Beiträge der Eisenatome auftreten, verringert sich die Korrelation zwischen den Parametern und ermöglicht ihre Verfeinerung.

Die Resultate der Ausgleichsrechnung sind in Tabelle 5-1 angegeben. Die Besetzungszahlen der verschiedenen Orbitale weichen erwartungsgemäss deutlich von denen einer sphärischen Magnetisierungsverteilung ab.

Das berechnete magnetische Moment für ein Eisenatom $\mu_{\text{lok}} = \mu_S + \mu_L = 1.79(4) \mu_B$ ist wesentlich grösser als der durch die Magnetisierungsmessung erhaltene Wert $\mu = 1.48 \mu_B$. Wir werden auf diesen Punkt bei der Diskussion der Eisenresultate näher eingehen.

Tabelle 5-1:
Verfeinerte Spin- und Bahnmomente, Besetzungszahlen der Niveaus E_0 , E_3 und E'_3 und Mischungsparameter $\cos t$ für die Orientierungen [0 0 1] und [1 1 0].

Orient.	μ_S [μ_B/Fe]	μ_L [μ_B/Fe]	a_1	a_3	a_3'	$\cos t$	Güte
	sphärische Besetzung		0.2	0.4	0.4		
[0 0 1]	1.758(36)	0.036(15)	0.250(5)	0.270(8)	0.480(9)	0.57(2)	0.0023
[1 1 0]	1.798(34)	0.027(20)	0.256(8)	0.260(11)	0.484(14)	0.52(3)	0.0045



Figur 5-7:
 Magnetische Formfaktoren pro Atom Eisen
 Kreise: beobachtete Werte mit Fehlerbalken von LuFe_2 (Orientierung $[0\ 0\ 1]$)
 Dreiecke: berechnete Werte für das Fe^{2+} -Ion. Das Inlet zeigt die Formfaktoren für die höheren Streuwinkel mit vergrößertem Ordinatenmasstab

Figur 5-7 veranschaulicht die im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Formfaktoren aufgetragen gegen den Impulsübertrag $\sin \theta / \lambda$. Die tabellarische Darstellung (Tabelle 5-2) gibt einen numerischen Überblick der Ergebnisse, aus dem die Differenzen und Standardabweichungen der Formfaktoren hervorgehen.

Tabelle 5-2:
Vergleich experimenteller und berechneter Strukturamplituden
von LuFe₂, Orientierung [0 0 1]

	h	k	l	$\sin\theta/\lambda$ [Å ⁻¹]	FM _{ber} [μ _B /E.z.]	FM _{exp} [μ _B /E.z.]	Diff.	$\frac{\text{Diff.}}{\text{FM}_{\text{exp}}}$
*	0	0	0	0.00	28.99	23.12(80)	5.87	7.34
	2	2	0	0.20	-0.05	-0.05(0)	-0.00	-1.19
*	2	2	2	0.24	17.03	15.54(34)	1.49	4.35
	4	0	0	0.28	14.70	14.49(17)	0.21	1.20
*	4	4	0	0.39	8.23	8.29(11)	-0.06	-0.56
	6	2	0	0.44	-0.15	-0.02(11)	-0.13	-1.25
	6	2	2	0.46	5.68	5.62(9)	0.06	0.73
*	8	0	0	0.55	3.37	3.37(11)	0.00	0.02
	6	6	0	0.59	-0.33	-0.33(1)	-0.00	-0.21
	6	6	2	0.60	1.98	1.99(4)	-0.01	-0.18
	8	4	0	0.62	1.93	1.79(18)	0.15	0.82
	10	2	0	0.71	-0.13	-0.16(2)	0.02	1.14
	10	2	2	0.72	0.95	0.98(4)	-0.03	-0.66
*	8	8	0	0.78	0.19	0.32(18)	-0.14	-0.75
	10	6	0	0.81	-0.30	-0.30(4)	0.01	0.13
	10	6	2	0.82	0.08	0.14(5)	-0.06	-1.13
	12	0	0	0.83	0.42	0.39(40)	0.03	0.08
*	12	4	0	0.88	0.10	0.18(22)	-0.08	-0.36
	14	2	0	0.98	-0.08	-0.22(9)	0.14	1.44
	10	10	0	0.98	-0.30	-0.14(7)	-0.16	-2.17
	10	10	2	0.99	-0.39	-0.50(8)	0.12	1.43
	14	2	2	0.99	-0.03	-0.11(7)	0.08	1.05
	12	8	0	1.00	-0.32	-0.45(9)	0.13	1.42
	14	6	0	1.05	-0.20	-0.02(11)	-0.18	-1.63
	14	6	2	1.06	-0.25	-0.31(9)	0.05	0.63
	16	0	0	1.11	-0.06	0.07(19)	-0.13	-0.69
	16	4	0	1.14	-0.16	-0.17(8)	0.01	0.16
	12	12	0	1.17	-0.43	-0.47(21)	0.04	0.21
	14	10	0	1.19	-0.22	0.02(13)	-0.24	-1.88
	16	8	0	1.24	-0.34	-0.38(21)	0.04	0.17
	18	2	0	1.25	-0.05	-0.01(17)	-0.03	-0.20

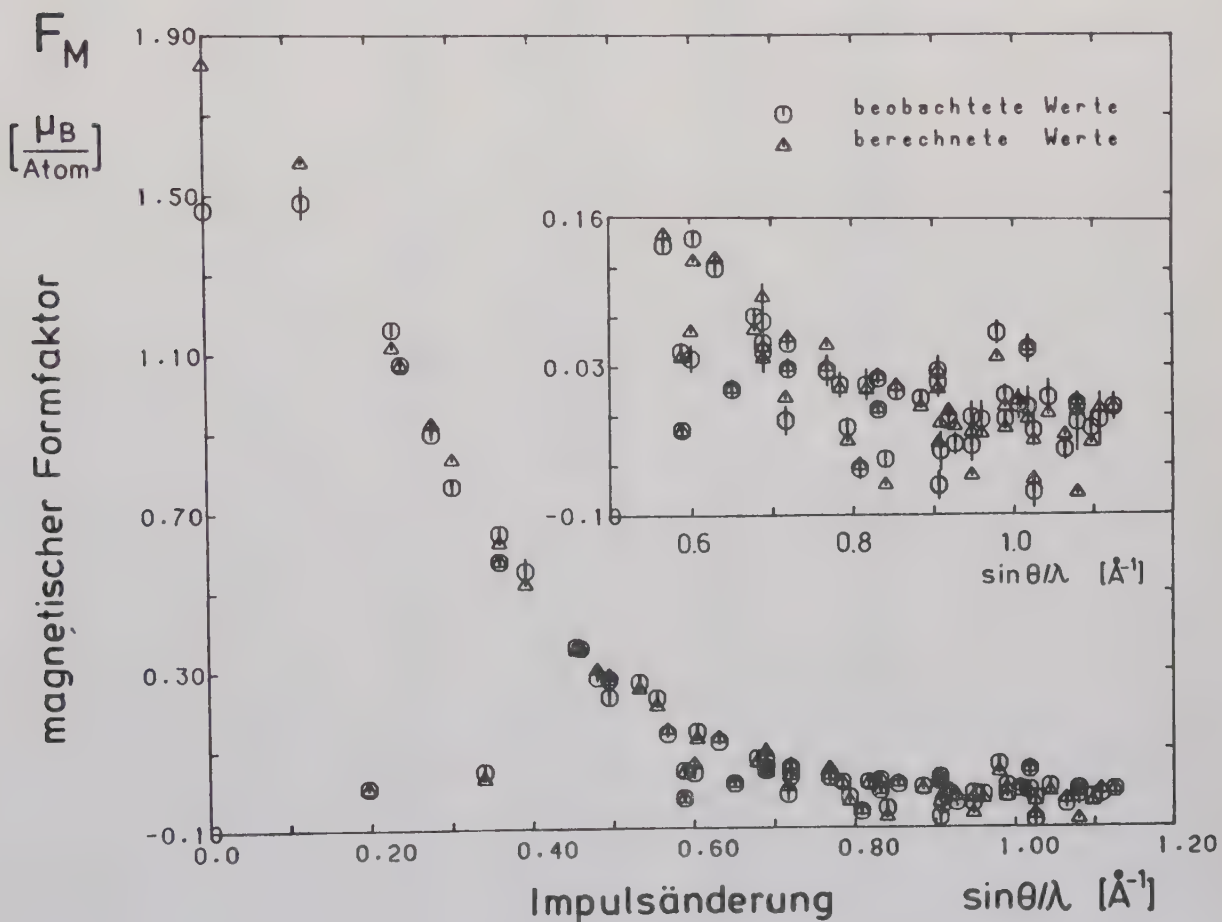
* = Reflexe, die in der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden.

5.2.6 Berechnung der Parameter für B // [1 1 0]

Der wesentliche Unterschied zwischen einer Messung mit einem angelegten Magnetfeld parallel zur zwei- oder vierzähligen Achse in Laves Phasen besteht in Anzahl und Typ der Reflexe, die in der Äquatorialebene zugänglich sind. In der 4-zähligen Anordnung existieren bis zu einem $\sin\theta/\lambda = 1.5 \text{ Å}^{-1}$ 29 Reflexe (h k 0) der Typen 4, 5 und 6, in der 2-zähligen Anordnung sind dagegen schon 67 Reflexe aller Typen bis zu einem $\sin\theta/\lambda = 1.12 \text{ Å}^{-1}$ vorhanden. Ausserdem sind die Tetraederpositionen bezüglich ihrer Streubeiträge nicht mehr äquivalent, sodass in der Verfeinerung keine hohen Korrelationen zwischen den Parametern auftreten.

Wir haben von den 67 Reflexen 5 nicht in die Ausgleichsrechnung mit einbezogen. Im Kapitel 3.4.7 hatten wir schon darauf hingewiesen, dass für einige mehrfach gemessene Reflexe eine sinnvolle Mittelung der Strukturamplituden nicht durchführbar war und wir sie deshalb in dieser Auswertung nicht mit-

berücksichtigen. In Tabelle 5-1 sind die verfeinerten Parameter angegeben, Tabelle 5-3 und Figur 5-8 zeigen wieder die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Formfaktoren entsprechend der Darstellung für die Richtung $[001]$. Für die ersten Reflexe besteht in dieser Orientierung nur eine unbefriedigende Übereinstimmung, die auf die unvollständig korrigierte Primärexstinktion zurückzuführen ist. Das verfeinerte lokalisierte Moment pro Atom Eisen stimmt gut mit dem verfeinerten Wert der 001 -Orientierung überein und ist ebenfalls deutlich höher als der durch Magnetisierungsmessungen ermittelte Wert.



Figur 5-8:
 Magnetische Formfaktoren pro Atom Eisen
 Kreise: beobachtete Werte mit Fehlerbalken von LuFe_2 (Orientierung $[110]$)
 Dreiecke: berechnete Werte für das Fe^{2+} -Ion. Das Inset zeigt die Formfaktoren für die höheren Streuwinkel mit vergrößertem Ordinatenmasstab

Tabelle 5-3:
Vergleich experimenteller und berechneter Strukturamplituden
von LuFe₂. Orientierung [1 1 0]

	h	k	l	$\sin\theta/\lambda$ [Å ⁻¹]	FM _{ber} [μ _B /E.Z.]	FM _{exp} [μ _B /E.Z.]	Diff.	Diff. FM _{exp}
*	0	0	0	0.00	29.20	23.40(50)	5.80	11.60
	1	1	1	0.12	12.64	11.85(33)	0.79	2.37
	2	2	0	0.20	-0.02	-0.04(2)	0.03	1.50
	1	1	3	0.23	-8.93	-9.30(10)	0.37	3.82
	2	2	2	0.24	17.15	17.19(29)	-0.04	-0.13
	0	0	4	0.28	14.78	14.39(18)	0.39	2.18
	3	3	1	0.30	-6.67	-6.13(16)	-0.53	-3.34
	2	2	4	0.34	0.20	0.36(3)	-0.16	-6.06
	3	3	3	0.36	4.61	4.61(7)	-0.00	-0.01
	1	1	5	0.36	4.98	5.18(6)	-0.19	-3.13
*	4	4	0	0.39	8.28	8.84(51)	-0.56	-1.10
	3	3	5	0.45	-2.80	-2.88(6)	0.08	1.41
	2	2	6	0.46	5.70	5.70(8)	0.01	0.09
	4	4	4	0.48	4.83	4.50(10)	0.33	3.30
	1	1	7	0.49	-2.28	-2.21(12)	-0.07	-0.58
	5	5	1	0.49	2.20	1.85(11)	0.35	3.25
	5	5	3	0.53	-2.01	-2.16(8)	0.14	1.71
*	0	0	8	0.55	3.33	3.67(10)	-0.34	-3.43
	3	3	7	0.57	1.19	1.11(5)	0.08	1.47
	6	6	0	0.59	-0.32	-0.36(6)	0.04	0.70
	2	2	8	0.59	0.20	0.20(6)	0.01	0.12
	5	5	5	0.60	0.50	0.31(9)	0.19	2.02
	6	6	2	0.60	2.00	2.32(11)	-0.32	-2.84
	1	1	9	0.63	1.02	0.95(5)	0.07	1.52
	6	6	4	0.65	0.10	0.09(6)	0.01	0.13
*	4	4	8	0.68	1.02	1.22(9)	-0.20	-2.25
	3	3	9	0.69	-0.31	-0.36(3)	0.05	1.48
	5	5	7	0.69	-0.39	-0.57(27)	0.18	0.70
	7	7	1	0.69	-0.74	-0.42(21)	-0.32	-1.55
	7	7	3	0.72	0.03	-0.13(10)	0.16	1.64
	6	6	6	0.72	0.50	0.47(8)	0.03	0.38
	2	2	10	0.72	0.91	0.83(6)	0.09	1.37
	7	7	5	0.77	-0.40	-0.22(10)	-0.19	-1.85
	1	1	11	0.77	-0.25	-0.23(10)	-0.02	-0.24
*	8	8	0	0.78	0.19	0.25(18)	-0.05	-0.30
	5	5	9	0.79	-0.28	-0.18(6)	-0.10	-1.57
	6	6	8	0.81	0.45	0.48(7)	-0.02	-0.35
	3	3	11	0.82	0.09	0.12(11)	-0.04	-0.35
	8	8	4	0.83	-0.10	-0.11(6)	0.01	0.13
	0	0	12	0.83	0.36	0.33(7)	0.03	0.44
	7	7	7	0.84	-0.59	-0.41(5)	-0.18	-4.06
	2	2	12	0.85	0.11	0.07(6)	0.03	0.58
	9	9	1	0.88	-0.04	0.02(3)	-0.06	-1.80
	9	9	3	0.91	-0.21	-0.22(10)	0.01	0.05
	5	5	11	0.91	0.29	0.59(10)	-0.30	-3.01
	1	1	13	0.91	0.09	0.13(10)	-0.05	-0.46
	6	6	10	0.91	-0.31	-0.70(27)	0.39	1.47
	4	4	12	0.92	-0.14	-0.26(12)	0.12	1.08
	7	7	9	0.93	0.17	0.30(8)	-0.13	-1.66
	9	9	5	0.95	-0.53	-0.32(11)	-0.21	-1.92
	3	3	13	0.95	0.22	0.11(11)	0.11	1.02
*	8	8	8	0.96	-0.46	-0.26(26)	-0.20	-0.78
	10	10	0	0.98	-0.31	-0.48(8)	0.17	2.15
	10	10	2	0.99	-0.38	-0.25(10)	-0.13	-1.32
	2	2	14	0.99	-0.08	0.08(14)	-0.16	-1.14
	9	9	7	1.01	-0.00	0.02(10)	-0.02	-0.22
	6	6	12	1.02	0.38	0.37(9)	0.02	0.16
	10	10	4	1.02	-0.13	-0.04(14)	-0.09	-0.63
	5	5	13	1.02	-0.28	-0.21(11)	-0.08	-0.66
	7	7	11	1.02	-0.56	-0.64(11)	0.09	0.81
	1	1	15	1.04	0.09	-0.03(12)	0.12	0.95
	10	10	6	1.06	-0.48	-0.69(14)	0.20	1.45
	11	11	1	1.08	0.00	0.04(3)	-0.03	-1.21
	3	3	15	1.08	-0.08	-0.03(3)	-0.05	-1.95
	9	9	9	1.08	-0.65	-0.15(21)	-0.50	-2.41
	11	11	3	1.10	-0.30	-0.19(11)	-0.11	-0.99
	0	0	16	1.11	-0.11	-0.26(38)	0.15	0.40
	2	2	16	1.12	0.05	0.04(9)	0.01	0.05

* = Reflexe, die in der Verfeinerung nicht berücksichtigt wurden.

5.3 Ergebnisse der Messungen mit polarisierten Neutronen: HoFe_2

Im Gegensatz zu LuFe_2 befinden sich in HoFe_2 zwei magnetische Atome, Holmium und Eisen, deren Magnetismus unterschiedlichen Ursprungs ist. Die magnetische Streuung beider Elemente trägt zu den magnetischen Strukturamplituden bei. Dadurch wird die Interpretation des Magnetismus der einzelnen Elemente erheblich erschwert.

Die Auswertung der gemessenen Strukturamplituden gliedert sich daher in folgende Schritte:

- a. Separation der Eisenmagnetisierung anhand der Ergebnisse von LuFe_2 ,
- b. Vergleich der experimentell bestimmten Holmiumformfaktoren mit berechneten 4f-Formfaktoren des Ho^{3+} -Ions.

Eine vorläufige Interpretation der Messungen an HoFe_2 haben wir schon früher vorgenommen (Fuess, Givord, Gregory, Schweizer 1979).

5.3.1 Separation der Eisen- und Holmiumstrukturamplituden

Für eine weitergehende Analyse der magnetischen Eigenschaften in HoFe_2 müssen die Strukturamplituden FM_{Ho} und FM_{Fe} aus den $\text{FM}_{\text{HoFe}_2}$ separiert werden. Hierzu nutzen wir die besonderen Eigenschaften der Reflexgruppen von Laves Phasen in Verbindung mit den Ergebnissen an LuFe_2 aus: Im Strukturfaktor der Reflexgruppe 4 sind nur Streubeiträge der Eisenatome enthalten. Damit bietet sich die Möglichkeit, diese Reflexe zu einem Vergleich der Eisenmagnetisierung in LuFe_2 und HoFe_2 heranzuziehen. Ein magnetischer 4f-Beitrag von Holmium ist für diesen Reflextyp wegen der Zentrosymmetrie der 4f-Wellenfunktion ausgeschlossen.

Wir nehmen an, dass in den Laves Phasen SEFe_2 die räumliche Anisotropie der Eisenmagnetisierung unabhängig von den Legierungspartnern ist. Das Eisenmoment dagegen variiert mit den Seltenen Erden. Aus der Gegenüberstellung der Reflexe vom Typ 4 kann damit ein Proportionalitätsfaktor zwischen den Eisenmomenten in HoFe_2 und LuFe_2 gewonnen werden (Tabelle 5-4). Wir berücksichtigen nur 2 Reflexe $(6\ 2\ 2)$ und $(6\ 6\ 2)$. Der FM-Wert von $(2\ 2\ 2)$ ist in LuFe_2 durch starke Extinktion zu ungenau. Die auf den $(6\ 6\ 2)$ nachfolgenden Reflexe haben wegen ihrer grossen relativen Fehler nur geringen Einfluss auf den Proportionalitätsfaktor. Als gemittelten Proportionalitätsfaktor zwischen den Eisenmomenten in LuFe_2 und HoFe_2 erhalten wir $\bar{a} = -1.125(33)$.

Tabelle 5-4:
Vergleich der Reflexe vom Typ 4 von HoFe₂ und
LuFe₂ [0 0 1]. $\bar{a}$ gibt das gemittelte Verhältnis
des Eisenmomentes zwischen HoFe₂ und LuFe₂ an.

h	k	l	FM _{HoFe₂}	FM _{LuFe₂}	$\frac{FM_{HoFe_2}}{FM_{LuFe_2}}$
6	2	2	-5.973(11)	5.332(8)	-1.120(3)
6	6	2	-2.094(12)	1.812(4)	-1.156(7)
$\bar{a} = -1.125(33)$					

Das lokalisierte magnetische Moment von Eisen in HoFe₂ erhält man durch Multiplikation des in LuFe₂ bestimmten Moments $\mu_{lok} = 1.79 \mu_B$ mit $\bar{a}$

$$\mu_{Fe(HoFe_2)} = 1.125 \mu_{lok} = 2.01 \mu_B.$$

Multiplikation der entsprechenden Strukturamplituden von LuFe₂ mit dem Skalierungsfaktor $\bar{a}$ ergeben somit Strukturamplituden für den reinen Eisenanteil in HoFe₂. Diese werden von den FM_{HoFe₂} subtrahiert und führen zu Strukturamplituden FM_{Ho}, die nur magnetische Streubeiträge von Holmium repräsentieren.

5.3.2 Korrektur für Kernspinpolarisation

Wir haben im Kapitel 2.1.3 darauf hingewiesen, dass bei tiefen Temperaturen eine teilweise Ordnung der Kernspinmomente auftreten kann. Die Wechselwirkung von polarisierten Neutronen mit dem Kernmoment erzeugt einen zusätzlichen Streubeitrag in einem Braggreflex, der durch den Strukturfaktor

$$\vec{FK}(\vec{h}) = B \vec{I} f_K \exp(2\pi \vec{h} \cdot \vec{r}) \exp(-W)$$

mit $B = 1/(2I + 1)(b^+ - b^-)$ und der Polarisation des Kernspins f_K beschrieben wird. Zu diesem Strukturfaktor können nur solche Isotope beitragen, deren Kernspin $\vec{I}$ ungeradzahlig ist. Die Ausrichtung der Kernspinmomente erfolgt durch die direkte Kopplung der Momente untereinander und durch Magnetfelder, die eine paramagnetische Polarisation der Momente bewirken. Die direkte Kopplung der Kernmomente kann wegen ihrer im Bereich von mK liegenden Ordnungstemperaturen für Temperaturen $T > 1$ K vernachlässigt werden. Die auf die Kernmomente einwirkenden Felder sind das externe Magnetfeld ($B_{ext} \approx 10$ kOe) und das von den Elektronen am Kernort induzierte Hyperfeinwechselwirkungsfeld. Dieses nimmt bei den Seltenen Erden infolge der starken Spin-Bahn-Kopplung der 4f-Elektronen Werte im Bereich von 5 MOe an und dominiert damit vor den externen Feldern. Betrachtet man die natürliche Isotopenverteilung von Eisen und Holmium sowie deren Kernspins $\vec{I}$, so kann der Einfluss der Polarisation der Kernmomente bei Eisen vernachlässigt werden. Das einzige natürliche Eisenisotop mit ungeradzahligem Kernspin ($I = 1/2$) ⁵⁷Fe liegt nur in einer Konzentration von ca. 2.2% in Eisen vor, während Holmium zu 100% aus ¹⁶⁵Ho mit einem Kernspin $I = 7/2$

besteht (Handbook of Chemistry and Physics, 1972). Der Polarisationsgrad f_K von Holmium wurde von Herpin und Meriel (1973) für eine Temperatur $T = 4.2$ K mit $f_K = .112$ angegeben. Für $(b^+ - b^-)$ fanden die Autoren an reinem Holmium und Boucherle (1979) an HoAl₂ übereinstimmende Werte mit $(b^+ - b^-) = -.32(8) \cdot 10^{-12} \text{ cm}$.

Mit diesen Daten berechnet sich der magnetische Kernspinformfaktor pro Atom Holmium und 0 Kelvin zu $FK_{Ho} = -.05(3) \mu_B/\text{Ho}$. Wir subtrahieren diesen Wert von den zuvor berechneten FM_{Ho} und erhalten die magnetischen Formfaktoren von Holmium, die wir im nächsten Schritt mit theoretischen 4f-Formfaktoren vergleichen wollen (siehe Tabelle 5-5).

Tabelle 5-5:
 Separation der Holmium Strukturamplituden FM_{Ho}
 aus den FM_{HoFe_2} . Erklärung im Text

h	k	l	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	FM_{LuFe_2}	$\overline{FM}_{LuFe_2}$	FM_{HoFe_2}	FM_{HoFe_2} - FM_{LuFe_2}	FM_{Ho} [$\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$] 4.2K	$FM_{Ho} - FK_{Ho}$ [$\frac{\mu_B}{\text{Atom}}$] 0K
2	2	0	0.19	-0.05(0)	0.05(0)	-65.23(35)	-65.28(35)	8.21(5)	8.26(5)
6	2	0	0.44	-0.02(1)	0.02(1)	38.55(37)	38.53(37)	4.96(7)	5.01(7)
6	6	0	0.58	-0.30(1)	0.34(2)	-25.65(85)	-25.99(85)	3.42(13)	3.47(13)
10	2	0	0.70	-0.14(2)	0.16(2)	-17.41(85)	-17.57(85)	2.36(13)	2.42(13)
10	6	0	0.80	-0.26(4)	0.29(4)	13.11(38)	12.82(38)	1.76(8)	1.82(8)
10	10	0	0.97	-0.11(6)	0.12(6)	-5.91(57)	-6.04(57)	0.87(9)	0.92(9)
14	2	0	0.97	-0.17(7)	0.19(8)	6.81(62)	6.62(62)	0.95(10)	1.01(10)
14	6	0	1.05	-0.01(8)	0.02(9)	-5.45(72)	-5.47(73)	0.81(12)	0.86(12)
14	10	0	1.18	0.02(9)	-0.02(10)	2.36(72)	2.38(72)	0.37(11)	0.42(11)
18	2	0	1.25	-0.01(11)	0.01(13)	-1.21(90)	-1.22(91)	0.19(14)	0.25(14)
18	6	0	1.31	-0.12(13)	0.14(15)	1.88(61)	1.74(63)	0.28(10)	0.33(10)
14	14	0	1.36	0.03(4)	-0.04(5)	-1.94(59)	-1.90(59)	0.31(10)	0.37(10)
18	10	0	1.42	0.34(15)	-0.38(17)	-0.94(45)	-0.56(48)	0.10(8)	0.15(8)
4	0	0	0.28	13.60(18)	-15.30(40)	-73.32(54)	-58.02(67)	7.34(9)	7.39(9)
8	4	0	0.62	1.72(4)	-1.93(6)	-23.81(80)	-21.88(80)	2.90(12)	2.95(12)
12	0	0	0.83	0.38(2)	-0.42(3)	-11.73(19)	-11.30(19)	1.57(6)	1.62(6)
12	8	0	0.99	-0.35(7)	0.40(8)	-6.43(60)	-6.82(61)	0.10(10)	1.04(10)
16	4	0	1.14	-0.12(6)	0.14(6)	-3.22(43)	-3.35(44)	0.51(7)	0.56(7)
16	12	0	1.38	-0.24(8)	0.27(9)	-1.21(36)	-1.48(37)	0.25(7)	0.30(7)
20	0	0	1.38	-0.01(9)	0.01(10)	-1.25(43)	-1.26(44)	0.21(7)	0.26(8)
20	8	0	1.48	-0.15(10)	0.17(11)	-0.97(62)	-1.14(63)	0.20(11)	0.25(11)
4	4	0	0.39	7.66(14)	-8.61(25)	35.18(23)	43.79(34)	5.60(6)	5.65(6)
8	0	0	0.55	3.49(9)	-3.92(13)	25.07(16)	28.99(21)	3.79(6)	3.85(6)
8	8	0	0.78	0.22(6)	-0.24(7)	13.63(11)	13.87(13)	1.90(6)	1.95(6)
12	4	0	0.87	-0.05(9)	0.06(10)	10.22(11)	10.16(15)	1.42(6)	1.48(6)
16	0	0	1.10	0.05(14)	-0.06(16)	4.82(29)	4.87(33)	0.73(7)	0.78(7)
12	12	0	1.17	-0.33(15)	0.37(16)	3.83(16)	3.45(23)	0.53(5)	0.58(5)
16	8	0	1.23	-0.26(14)	0.29(16)	2.48(24)	2.19(29)	0.34(5)	0.40(5)

5.3.3 Ho^{3+} -Formfaktoren

Wir ordnen den lokalisierten Beitrag den unkompenzierten Spinmomenten der 4f-Elektronen zu. Die theoretischen Formfaktoren des Ho^{3+} -Ions leiten wir aus der Wechselwirkung zwischen den Neutronen und den 4f-Elektronen ab. Im Kapitel 4.2.1 haben wir einen analytischen Ausdruck für diese Wechselwirkung vorgestellt, in den die Wellenfunktionen der an der magnetischen Streuung beteiligten Elektronen einzusetzen sind:

$$E_0(\vec{h}) = -\sqrt{4\pi} \sum_{K''Q''} Y_{Q''}^{K''}(\vec{h}) \sum_{K'Q'} \left[\sum_{\substack{\Theta JM \\ \Theta' J' M'}} \langle \Theta' J' M' | \psi_e \rangle \langle \psi_e | \Theta JM \rangle \right. \\ \left. [A(K'', K') + B(K'', K')] \langle K' Q' J' M' | JM \rangle \right] \langle K'' Q'' K' Q' | 10 \rangle.$$

Bei den Seltenen Erden kann durch die starke Spin-Bahn-Kopplung davon ausgegangen werden, dass nur das Grundmultiplett mit maximalem Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ besetzt ist. Kristall- und Molekularfelder heben die Entartung des Grundzustandes zwar völlig auf, jedoch sind die energetischen Aufspaltungen so gering, dass die 4f-Wellenfunktion als Linearkombination der Zustände $|JM\rangle$ ausgedrückt werden kann

$$|\psi_e\rangle = \sum_M a_M |JM\rangle.$$

Mit dieser Wellenfunktion und Gleichsetzen von J und J' vereinfacht sich der Ausdruck von $E_0(\vec{h})$:

$$E_0(\vec{h}) = \sqrt{4\pi} \sum_{K''Q''} Y_{Q''}^{K''}(\vec{h}) \sum_{K'Q'} \left[\sum_{M, M'} a_M a_{M'}^* [A(K'', K') + B(K'', K')] \right. \\ \left. \langle K' Q' J' M' | JM \rangle \right] \langle K'' Q'' K' Q' | 10 \rangle.$$

Die radiale Abhängigkeit der Wellenfunktion geht jetzt nur noch in die Bahn- und Spingrößen $A(K'', K')$ und $B(K'', K')$ ein. Wir verwenden zu ihrer Berechnung speziell für die 4f-Elektronen ermittelte Koeffizienten, die von Lander und Brun (1970) für die Grundzustände tabelliert wurden.

Der Orbitterm $A(K'', K')$ kann in zwei Komponenten aufgespalten werden:

$$A(K'', K') = A'(K'', K') \langle j_{K-1}(\vec{h}) \rangle + \langle j_{K+1}(\vec{h}) \rangle.$$

Der Term $A'(K'', K')$ hängt nicht mehr von den Radialintegralen $\langle j_k(\vec{h}) \rangle$ ab und enthält nur noch die Symmetrieeigenschaften des untersuchten Atoms. Wegen der Clebsch-Gordan Koeffizienten in $A'(K'', K')$ gelten für K'' und K' folgende Einschränkungen:

$$K'' \text{ gerade} \leq 2l$$

$$K' \text{ ungerade} \leq 2l - 1$$

$$K' - 1 \leq K'' \leq K' + 1$$

Für K'' folgt daraus: $K'' = K' + 1$, und mit $l = 3$ der f-Schale treten nur 6 Koeffizienten $A'(K'', K')$ auf: $A'(0, 1)$, $A'(2, 1)$, $A'(2, 3)$, $A'(4, 3)$, $A'(4, 5)$ und $A'(6, 5)$. Von diesen sind die unterstrichenen tabelliert, die anderen lassen sich durch die Rekursionsformel

$$\frac{A'(K'' = K' - 1, K')}{A'(K'' = K' + 1, K')} = \left(\frac{K' + 1}{K'} \right)^{1/2}$$

berechnen.

Bei den Spintermen B(K'', K') gelten ähnliche Einschränkungen für K'' und K' wie bei den A(K'', K'):

$$\begin{aligned} K'' \text{ gerade} &\leq 2l + 2 \\ K' &\leq 2l + 1 \\ K' - 1 &\leq K'' \leq K' + 1. \end{aligned}$$

Wie bei den A(K'', K') können die B(K'', K') durch Koeffizienten C'(K'', K') in radialintegralabhängige und -unabhängige Terme aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} B(K'', K') = B(K' - 1, K') = C'(K' - 1, K') (i)^{K' - 1} < j_{K' - 1}(\bar{h}) > \frac{K' + 1}{[3(2K' + 1)]^{1/2}} \\ + C'(K' + 1, K') (i)^{K' + 1} < j_{K' + 1}(\bar{h}) > \frac{K'(K' + 1)}{[3(2K' + 1)]^{1/2}} \end{aligned}$$

Es gilt ebenso wie bei den A(K'', K'):

$$\frac{B(K' - 1, K')}{B(K' + 1, K')} = \left(\frac{K' + 1}{K'} \right)^{1/2}$$

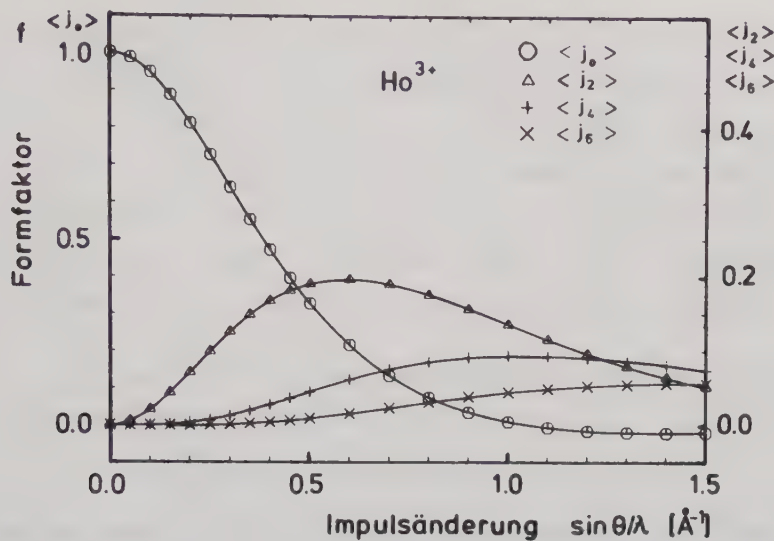
Allgemein gibt es keine Paritätsbeschränkung für K'. Behandelt man nur den Grundzustand mit L' = L, S' = S und J' = J, so wird K' ungerade und es gilt K'' = K' + 1. Es bleiben damit 7 von Null verschiedene Koeffizienten C'(K'', K'), die mit den A'(K'', K') in Tabelle 5-6 für die Reihe der Seltenen Erden angegeben sind.

Tabelle 5-6:
Koeffizienten A'(K'', K') und C'(K'', K') der dreiwertigen SE-Ionen
(Lander und Brun, 1970)

	A'(0,1)	A'(2,3)	A'(4,5)	C'(0,1)	C'(2,1)	C'(2,3)	C'(4,3)	C'(4,5)	C'(6,5)	C'(6,7)
Ce	-1.1268	-0.5216	-0.2173	0.4226	0.4781	-0.2391	-0.6901	0.1040	1.1396	0
Pr	-1.7888	0	0.3077	0.8944	0.3654	-0.2525	0.3975	-0.1473	-0.7035	0.1201
Nd	-2.1106	0.3476	-0.1568	1.3568	0.1357	-0.0996	0.2369	-0.1001	0.8585	-0.1948
Pm	-2.0870	0.3236	-0.1281	1.7888	-0.1342	0.0927	-0.2205	0.0817	-0.7010	0.1197
Sm	-1.6903	0	0.0855	2.1129	-0.3453	0.1726	-0.2718	0.0410	0.1957	0
Tb	-1.0802	-0.4020	-0.1164	-3.2404	0.2546	-0.4606	-0.1450	0.3343	0.0470	-0.1525
Dy	-1.7743	0	0.2763	-2.6614	0.2509	-0.4213	0.1769	-0.3528	-0.1858	0.4758
Ho	-2.1213	0.3596	-0.1737	-2.1213	0.1000	-0.1648	0.1297	-0.2496	0.3505	-0.8481
Er	-2.1291	0.3678	-0.1842	-1.5969	-0.1004	0.1685	-0.1327	0.2646	-0.3716	0.9517
Tm	-1.8002	0	0.3493	-1.0801	-0.2546	0.4606	-0.1934	0.4458	0.2348	-0.7627
Yb	-1.1339	-0.5471	-0.2770	-0.5670	-0.2673	0.6268	0.1974	-0.7957	-0.1118	1.2368

In der Originaltabelle ist ein Druckfehler bei A'(0,1) von Ho

Die Clebsch-Gordan Koeffizienten können durch einen von Appel (1968) angegebenen Formalismus berechnet, oder direkt aus seinen Tabellen übernommen werden. Die Kugelflächenfunktionen $Y_{Qn}^{K\mu}(\hat{h})$ sind der Literatur entnommen (Watanabe, 1966 und Boucherle, 1978). Für die Radialintegrale $\langle j_k(h) \rangle$ liegen relativistische Berechnungen der dreiwertigen Seltenen Erdionen vor (Desclaux 1979; Freeman, Desclaux 1979) (Figur 5-9).



Figur 5-9:
Radialintegrale von Ho³⁺, berechnet mittels Dirac-Fock-Methode (Desclaux, 1979)

In der Berechnung von $E_0(\hat{h})$ für den Grundzustand eines SE-Ions ist die Struktur seiner Wellenfunktion $|\psi\rangle = \sum_M a_M |JM\rangle$ durch seine lokale Symmetrie vorgegeben. Betrachtet man die Entwicklungskoeffizienten a_M als Parameter im Ausdruck von $E_0(\hat{h})$, so können sie durch eine Ausgleichsrechnung im Vergleich mit beobachteten Formfaktoren bestimmt werden. Ausgehend von

$$E_0(\hat{h}) = \sum_{M,M'} a_M a_{M'}^* H(\hat{h})$$

mit dem von den a_M und $a_{M'}$ unabhängigen Term $H(\hat{h})$ wird die Funktion

$$\chi = \sum_i w_i (E_{\text{ber}}(\hat{h}_i) - E_{\text{exp}}(\hat{h}_i))^2$$

minimalisiert, wobei die Normierung der Wellenfunktion über $\sum_M a_M^2 = 1$ eingeht.

5.3.4 Berechnung der Koeffizienten der Ho³⁺-Wellenfunktion

Von den $2J + 1 = 17$ Koeffizienten der Ho³⁺ Wellenfunktion verbleiben durch die vierzählige Punktsymmetrie nur 5 Koeffizienten mit $\Delta M = 0, \pm 4$. Der geringe Einfluss des Kristallfeldes verursacht keine starke Aufspaltung der Energieniveaus, so dass höhere Zustände mit $M < 0$ als unbesetzt angenommen

werden können. Wir haben deshalb in der Verfeinerung die ersten 3 Entwicklungskoeffizienten a_8 , a_4 und a_0 durch Verfeinerung von 25 Reflexen im Bereich von $0.45 \text{ \AA}^{-1} \leq \sin\theta/\lambda \leq 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Formfaktoren ergab sich mit:

$$a_8 = 0.8954(12)$$

$$a_4 = 0.4454(13)$$

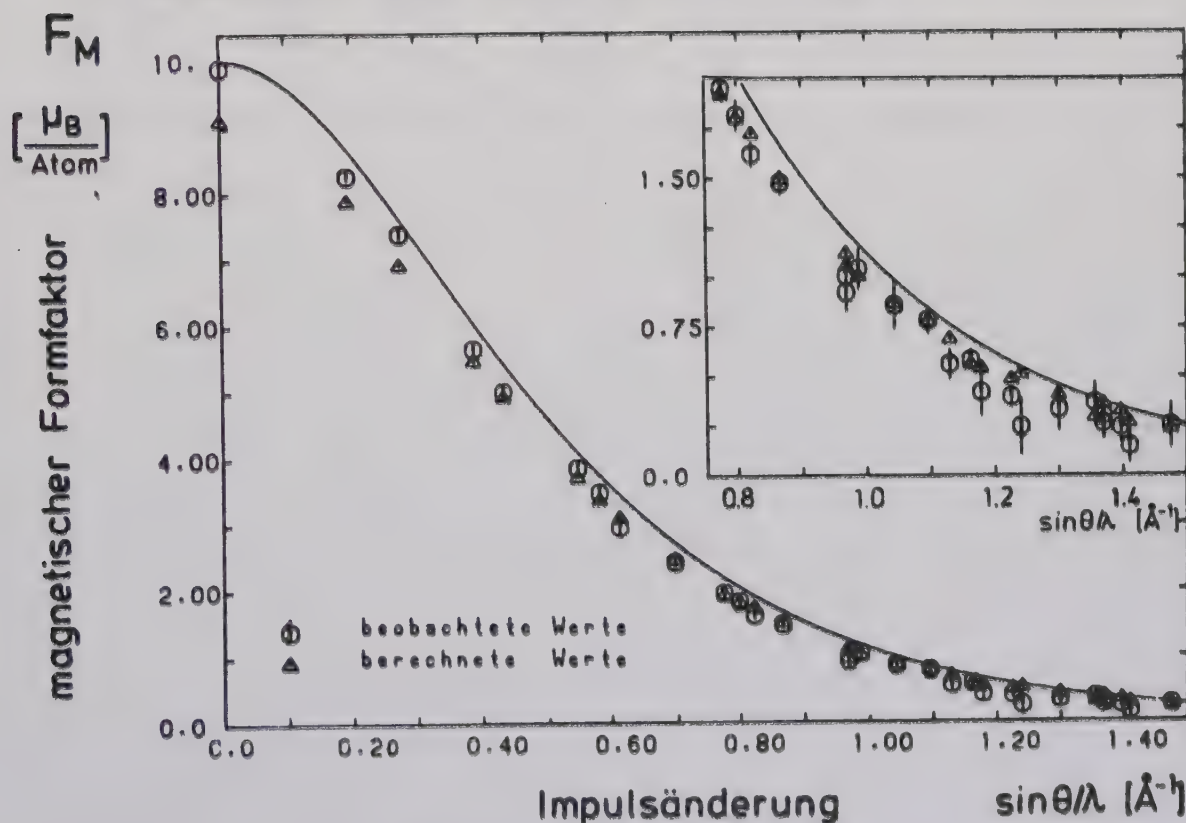
$$a_0 = 0.0000(3)$$

bei einer Güte von $G = .0023$. Tabelle 5-7 und Figur 5-10 geben einen Vergleich der berechneten und beobachteten Formfaktoren wieder. Für Reflexe mit $\sin\theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet man eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, vor allem wird die experimentelle Anisotropie gut wiedergegeben. Die systematischen Abweichungen im Bereich kleiner $\sin\theta/\lambda$ lassen auf eine zusätzliche, nicht von den 4f-Elektronen hervorgerufene, Magnetisierung schliessen, auf die wir in der Diskussion eingehen werden.

Aus den verfeinerten Koeffizienten berechnet sich das lokalisierte Sättigungsmoment des Ho^{3+} -Ions zu

$$\mu = g_J \sum_M a_M^2 M = 9.01(1) \mu_B,$$

welches unter der Sättigungsmagnetisierung des freien Ions mit $\mu = 10 \mu_B$ liegt. Die in der Figur 5-10 eingezeichnete Linie stellt den berechneten Formfaktor für den Grundzustand des freien Ho^{3+} -Ions mit $|\psi\rangle = |8,8\rangle$ dar.



Figur 5-10:
 Magnetische Formfaktoren von Holmium
 durchgezogene Linie: berechneter Formfaktor mit $|\psi\rangle = |8,8\rangle$
 Dreiecke: berechnete Werte für Ho^{3+} mit $|\psi\rangle = .90|8,8\rangle + .45|8,4\rangle$
 Kreise: experimentelle Werte abgeleitet aus HoFe_2 und LuFe_2
 Das Inlet gibt die Formfaktoren für höhere Streuwinkel in
 vergrößertem Ordinatenmasstab

Tabelle 5-7:
Vergleich berechneter und beobachteter Formfaktoren von Holmium
Struktur der Wellenfunktion: $|\psi\rangle = .90 |8,8\rangle + .43 |8,4\rangle + .0 |8,0\rangle$

h	k	l	$\frac{\sin\theta}{\lambda}$ [Å ⁻¹]	FM _{ber} [μ _B /Atom]	FM _{exp} [μ _B /Atom]	Diff.	$\frac{\text{Diff.}}{\text{FM}_{\text{exp}}}$
*	0	0	0.00	9.087	9.89(10)	-0.80	-8.03
*	2	2	0.19	7.875	8.26(5)	-0.39	-8.20
*	6	2	0.43	4.920	5.01(7)	-0.09	-1.31
	6	6	0.58	3.354	3.47(13)	-0.12	-0.94
	10	2	0.70	2.445	2.42(13)	0.03	0.21
	10	6	0.80	1.800	1.82(8)	-0.02	-0.23
	10	10	0.97	1.055	0.92(9)	0.13	1.45
	14	2	0.97	1.119	1.01(10)	0.11	1.12
	14	6	1.04	0.865	0.86(12)	0.01	0.05
	14	10	1.18	0.539	0.42(11)	0.12	1.05
	18	2	1.24	0.509	0.25(14)	0.26	1.84
	18	6	1.30	0.405	0.33(10)	0.07	0.69
	14	14	1.36	0.290	0.37(10)	-0.08	-0.76
	18	10	1.41	0.263	0.15(8)	0.12	1.41
*	4	0	0.27	6.913	7.39(9)	-0.47	-5.35
	8	4	0.61	3.087	2.95(12)	0.14	1.17
	12	0	0.82	1.723	1.62(6)	0.10	1.73
	12	8	0.99	1.003	1.04(10)	-0.04	-0.39
	16	4	1.13	0.687	0.56(7)	0.13	1.69
	16	12	1.37	0.283	0.30(7)	-0.02	-0.26
	20	0	1.37	0.359	0.26(7)	0.10	1.28
	20	8	1.47	0.233	0.25(11)	-0.02	-0.16
*	4	4	0.39	5.467	5.65(6)	-0.18	-3.12
	8	0	0.55	3.694	3.85(6)	-0.15	-2.41
	8	8	0.77	1.922	1.95(60)	-0.03	-0.52
	12	4	0.87	1.492	1.57(6)	0.02	0.27
	16	0	1.10	0.775	0.78(66)	-0.01	-0.13
	12	12	1.16	0.560	0.58(5)	-0.02	-0.45
	16	8	1.22	0.484	0.40(5)	0.09	1.67
	20	4	1.40	0.322	0.24(7)	0.08	1.17

Die mit * markierten Reflexe wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen

Kapitel 6

DISKUSSION

Die Diskussion gliedert sich in drei Teile. Im ersten Teil konzentrieren wir uns auf die Resultate der LuFe_2 Messung, aus der sich Aussagen über die magnetischen Eigenschaften des Eisens in den Laves Phasen SE-Fe_2 gewinnen lassen. Im zweiten Teil besprechen wir die Resultate von HoFe_2 und den Einfluss der Eisenmagnetisierung. Im dritten Teil diskutieren wir die Ergebnisse der Berechnung der Ho^{3+} -Wellenfunktion.

6.1 Das Verhalten von Eisen in den SE-Fe_2 -Verbindungen

Die Ergebnisse unserer Messungen wollen wir im Hinblick auf den Unterschied zwischen dem experimentell und theoretisch bestimmten Moment und der Anisotropie der Magnetisierungsverteilung von Eisen diskutieren. Vorläufige Ergebnisse haben wir bereits mitgeteilt (Givord, Gregory, Schweizer 1980).

6.1.1 d-Magnetismus in SE-Fe_2

In metallischem Eisen beträgt das lokale magnetische Moment pro Atom $\mu_{\text{lok}} = 2.39 \mu_B$ (Shull, Yamada, 1962), in LuFe_2 ist es auf $\mu_{\text{lok}} = 1.8 \mu_B$ abgesunken. Dies gilt ebenso für die spontanen Magnetisierungswerte von reinem Eisen (Schneider, Shull, 1971) und in LuFe_2 . Eine Übereinstimmung der Momente zwischen metallischem Eisen und LuFe_2 ist nicht zu erwarten, da sich kristallographische Umgebung und Atomabstände in den beiden Materialien nicht gleichen und damit auch die Bandstrukturen, die im wesentlichen das magnetische Moment bestimmen, verschieden sind. Nach Berechnungen von Lavagna (1979) findet in den SEFe_2 -Legierungen ein Elektronentransfer von $2/3$ Elektronen pro SE-Atom zum Eisen statt, d.h. pro Eisenatom reduziert sich das Moment um $\mu_{\text{elek}} = 1/3 \mu_B$. Der daraus resultierende theoretische Wert $\mu = 2.1 \mu_B$ weicht deutlich von dem experimentellen $\mu = 1.8 \mu_B$ ab. Diese Differenz kann auf eine Hybridisation von $3d - 5d$ Elektronen zurückgeführt werden. In Legierungen von Kobalt mit Seltenen Erden, in denen Kobalt ein starker Ferromagnet ist, kann diese Hybridisation keinen Einfluss auf den Abfall des Momentes ausüben. Man beobachtet dort einen Abfall des Kobaltmomentes in Übereinstimmung mit Berechnungen, die nur einen Elektronentransfer berücksichtigen (Gignoux, Givord, Lemaire, Lienard,

Rebouillat, 1980). Bei dem schwachen Ferromagneten Eisen bewirkt ein Zulegieren von Seltenen Erden eine zusätzliche Polarisierung des Leitungsbandes durch den Einfluss der 5d-Elektronen der Seltenen Erden.

6.1.2 Unterschiede der magnetischen Momente in LuFe₂

Das zur Analyse der experimentellen Strukturamplituden benutzte Modell des lokalisierten Magnetismus liefert eine gute Beschreibung der Magnetisierung in LuFe₂. Im Rahmen der Genauigkeit der Messwerte finden wir keinen magnetischen Beitrag von Lutetium, sodass die gesamte Magnetisierung nur auf Eisen zurückzuführen ist. Die für die beiden Orientierungen [0 0 1] und [1 1 0] ermittelten Modellparameter stimmen innerhalb ihrer Fehlergrenzen miteinander überein und bestätigen das Fehlen einer ausgeprägten Anisotropie. Dieses Modell, zuerst angewandt von Moon auf Kobalt, beschreibt die Magnetisierung isolierter Atome und verwendet die für isolierte Ionen berechneten radialen 3d-Verteilungsfunktionen. Das mit diesem Modell berechnete Gesamtmoment $\mu_{\text{lok}} = \mu_S + \mu_L$ stellt deshalb ein lokalisiertes Moment dar, dem ein über die Einheitszelle konstantes positives oder negatives Moment überlagert sein kann. Dieses überlagerte - vollständig delokalisierte - Moment geht nur in die Streuamplitude $F_M(\vec{U})$ der Vorwärtsstreuung ein. Bei elastischen Beugungsexperimenten findet man nur dann Intensität in einem abgebeugten Strahl, wenn die Streuzentren periodisch angeordnet sind. Eine über die Einheitszelle konstante Magnetisierung trägt deshalb nicht zur Intensität in einem Braggreflex bei. Die Vorwärtsstreuung selbst würde sich bei einer Messung mit dem einfallenden Strahl überlagern und kann so nicht bestimmt werden. Magnetisierungsmessungen integrieren dagegen über die Magnetisierungsdichte in der Einheitszelle und erfassen dadurch auch diese delokalisierten Beiträge. Durch den Vergleich berechneter mit experimentellen Gesamtmagnetisierungen kann die Grösse solcher delokalisierten Momente bestimmt werden.

Die von uns berechneten Momente μ_{lok} liegen für beide Kristallorientierungen über den Werten der Magnetisierungsmessungen, d.h. in der Einheitszelle besteht eine negative delokalisierte Magnetisierung g_{del} . Sie berechnet sich für das Volumen der Einheitszelle zu

$$g_{\text{del}} = (\mu_{\text{integr}} - \mu_{\text{lok}}) \times \frac{\text{Anzahl der magn. Atome}}{\text{Volumen der Einheitszelle}}.$$

Bezieht man das Moment auf eine Projektionsebene, so ist durch deren Fläche anstelle des Volumens zu dividieren. Mit dem berechneten Wert $\mu_{\text{lok}} = 1.79 \mu_B$ der [0 0 1] Orientierung ergibt sich

$$g_{\text{del}} = (1.45 - 1.79) \frac{16}{7.222^3} \mu_B / \text{\AA}^3 = -.0144 \mu_B / \text{\AA}^3$$

und für die [1 1 0] Orientierung

$$G_{\text{del}} = -0.0153 \mu_B/\text{\AA}^3.$$

Die entsprechenden Werte für die Fourier-Projektionen lauten

$$[0\ 0\ 1]: G_{\text{del}} = -0.104 \mu_B/\text{\AA}^2$$

$$[1\ 1\ 0]: G_{\text{del}} = -0.110 \mu_B/\text{\AA}^2.$$

Wir verzichten auf eine Analyse dieser geringen magnetischen Anteile die zwischen den Momenten auftreten, da die Genauigkeit der ersten Reflexe dies nicht zulässt.

Man ordnet diese delokalisierte Magnetisierungsdichte der Polarisierung von Leitungselektronen zu (Shull, Yamada, 1962). Diese Interpretation unterscheidet sich von einer von van Laar, Maniawski, Kaprzyk und Dobrzynski (1979) vorgeschlagenen Theorie. Ausgehend von einer reinen Spinmagnetisierung, die man durch Fourier-Analyse (Moon, 1971) erhält, bestimmen diese Autoren Funktionen $\langle g_k \rangle$ ähnlich den $\langle j_k \rangle$. Ihr magnetisches Modell beschreibt die Magnetisierung mit Ergebnissen von Bandstrukturberechnungen, und die Funktionen $\langle g_k \rangle$ werden durch Vergleich von berechneten und beobachteten Strukturamplituden ermittelt. Auf diese Weise leiten sich die radialen Verteilungsfunktionen direkt aus den experimentellen Magnetisierungsdichten ab und unterscheiden sich merklich von nach Hartree-Fock Methoden berechneten $\langle j_k \rangle$ (van Laar, 1980).

In beiden Interpretationsverfahren treten für Metalle negative Magnetisierungen weit entfernt von den Positionen magnetischer Atome auf, und sie reproduzieren gut experimentell ermittelte Strukturamplituden. Der Vorteil der Moonschen Methode liegt in der einfacheren Anwendung, dies gilt besonders für die hier diskutierte Punktsymmetrie.

6.1.3 Magnetisierungsdichte von LuFe₂

Wie im Kapitel 2.1.3 erläutert, ergibt die Fouriertransformation von magnetischen Strukturamplituden die Magnetisierungsdichte im Ortsraum. Damit können auf einfache Weise experimentell bestimmte FM-Werte ohne Inanspruchnahme einer Theorie interpretiert werden. Die dreidimensionale Dichte ist gegeben als

$$G(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h,k,l=-\infty}^{\infty} FM(h,k,l) \exp(2\pi i(hx+ky+lz)).$$

Liegen alle gemessenen Reflexe in einer Ebene des reziproken Gitters, z.B. in der 0. Schicht (hk0), erhält man die zweidimensionale Projektion der Dichte

$$G(x,y) = \frac{1}{V} \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} FM(h,k) \exp(2\pi i(hx+ky)).$$

Die Summation erstreckt sich über unendlich viele Reflexe - eine niemals zu verwirklichende Bedingung. Daher treten generell Abbruchfehler auf, die sich durch Oszillationen im Raum und durch eine Verbreiterung der Dichtemaxima bemerkbar machen. Unsere gemessenen Strukturamplituden weisen für hohe Werte von

$\sin\theta/\lambda$ sehr kleine Werte auf, so dass die in der Summation fehlenden Reflexe nur geringe Beiträge liefern würden und nicht zu grossen Abbrucheffekten führen. Wir konnten deshalb auf einen Mittelungsprozess verzichten, in dem über ein kleines Volumen oder eine kleine Fläche integriert und eine schnellere Konvergenz der Fourierentwicklung erreicht wird.

Fehlende Reflexe verursachen grobe Fehler in der Dichte innerhalb einer Serie. Sie täuschen u.U. Intensitätssprünge vor und verändern die Dichteverteilung in einer im allgemeinen nicht vorhersehbaren Weise.

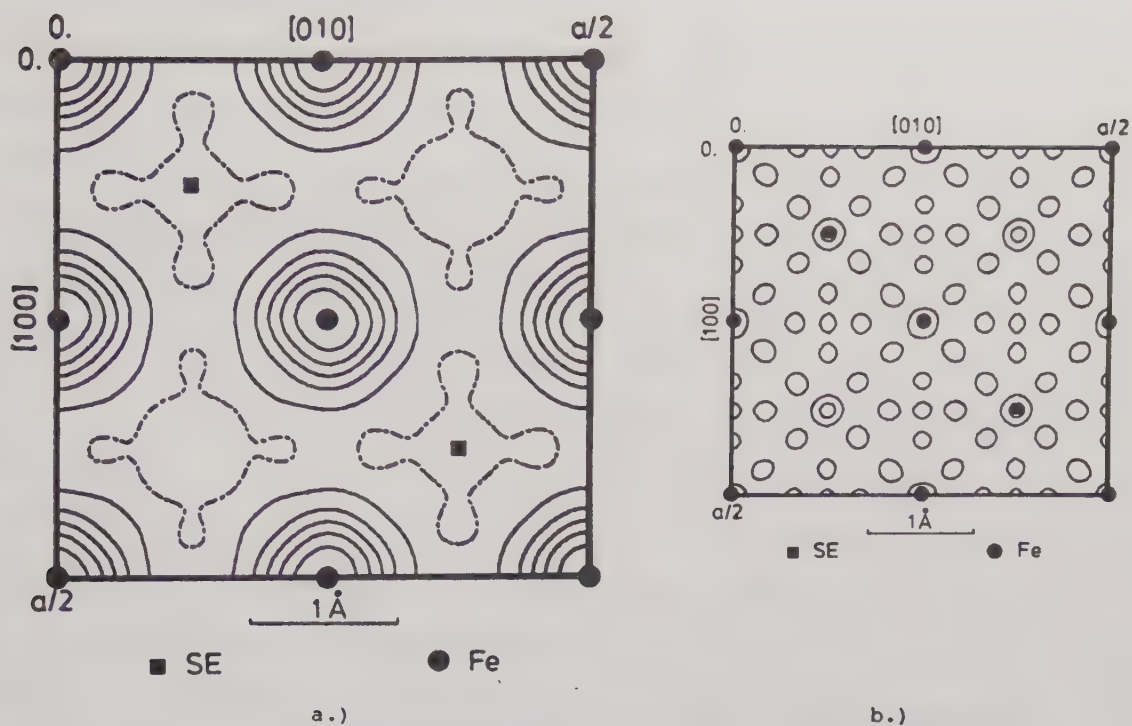
Fügt man die Gesamtmagnetisierung $\text{FM}(\vec{O})$ in die Summation mit ein, legt sie das Nullniveau der Dichte fest. Zur besseren Veranschaulichung von Dichteverteilungen zeichnet man in die Projektionen von Kristallebenen Linien gleicher Dichte, die als 'Dichte-Karten' leichter interpretiert werden können. Das räumliche Auflösungsvermögen solcher Karten ist durch die Anzahl der benutzten Reflexe bzw. durch den höchsten Wert von $\sin\theta/\lambda$ begrenzt. Man definiert den kleinst möglichen Abstand l_{res} , innerhalb dessen keine Aussagen über Dichteveränderungen getroffen werden können, als

$$l_{\text{res}} \approx 0.3/(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}}.$$

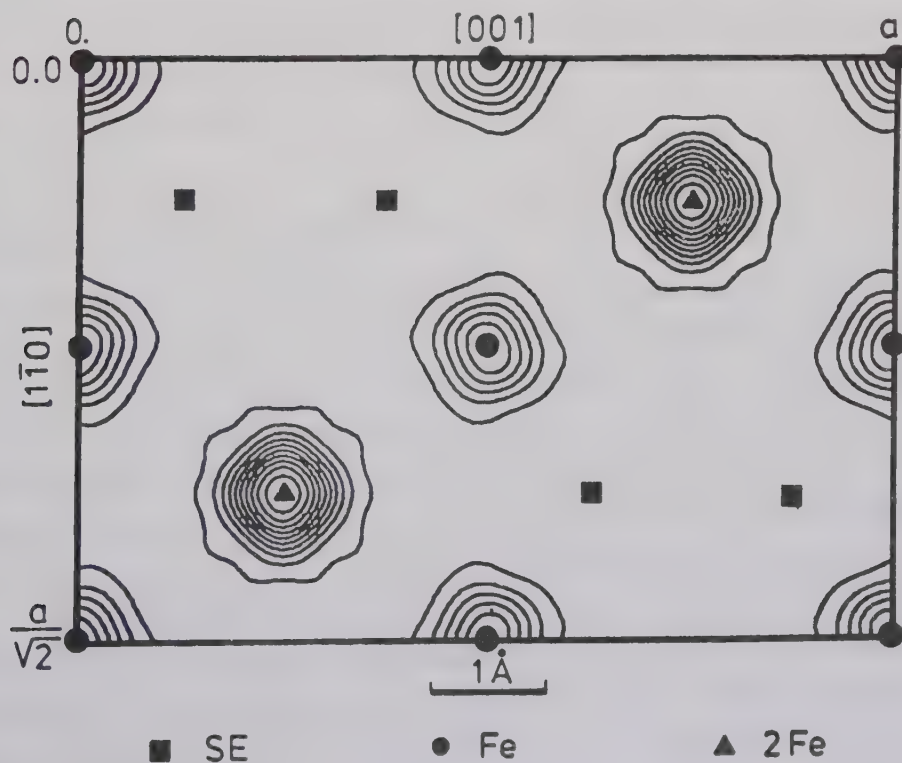
Die dargestellten Dichtekarten sind die direkte Fouriertransformation der experimentellen Strukturamplituden ohne Berücksichtigung ihrer Fehler. Aussagen über die lokale Unsicherheit der Magnetisierungsdichte lassen sich aus einer Fouriertransformation der Fehlerquadrate eines Satzes von Strukturamplituden gewinnen.

Wir haben mit den im Kapitel 3.4.7 aufgelisteten Strukturamplituden (Tabelle 3-16 und 3-17) die Magnetisierungsdichten entlang den Projektionen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ berechnet. Mit 67 Reflexen bis zu $\sin\theta/\lambda = 1.125\ \text{\AA}^{-1}$ und 29 Reflexen bis zu $\sin\theta/\lambda = 1.46\ \text{\AA}^{-1}$ ergeben sich Auflösungsgrenzen $l_{\text{res}} = .24\ \text{\AA}$ bzw. $l_{\text{res}} = .2\ \text{\AA}$. Die in den Figuren 6-1a und 6-2 wiedergegebenen Dichtekarten repräsentieren die Magnetisierungsverteilung bei der Temperatur $T = 0\ \text{Kelvin}$. Figur 6-1b zeigt die zur $[0\ 0\ 1]$ Orientierung entsprechende Fehlerdichtekarte. Die Fehlermaxima liegen auf den Plätzen der Lu- und Fe-Atomlagen und betragen $g_{\text{err}} = .15\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$. Über den Rest der Zelle schwanken die Fehlerdichten zwischen $.05 - .08\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$. In der $[1\ 1\ 0]$ Projektion schwankt die Fehlerdichte über die gesamte Projektionsfläche zwischen $.03 - .06\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$ ohne ausgeprägte Maxima.

In beiden Projektionen finden wir die Magnetisierung nur um die Eisenplätze verteilt, auf den Lutetiumplätzen erscheint keine Magnetisierung. Hieran zeigt sich der lokalisierte Charakter der magnetischen Momente. In der $[0\ 0\ 1]$ Projektion beträgt die maximale Dichte $\mu_{\text{Fe}} = 2.6\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$, in der $[1\ 1\ 0]$ Projektion ergeben sich zwei unterschiedliche Maxima, $\mu_{\text{Fe1}} = 2.83\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$ an den Positionen, auf die ein Eisenatom projiziert ist, und $\mu_{\text{Fe2}} = 5.2\ \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$ für die Positionen, an denen zwei Atome übereinander liegen.



Figur 6-1:
a.) Projektion der Magnetisierungsdichte von LuFe₂ entlang $[0\ 0\ 1]$.
Konturlinien in Schritten von $0.5\ \mu_B/\text{\AA}^2$, beginnend bei $0.25\ \mu_B/\text{\AA}^2$.
positive Magnetisierung.: ———, Nulllinie: -.-.-
b.) Fehlerdichte, Konturlinien: $0.07\ \mu_B/\text{\AA}^2$



Figur 6-2:
Projektion der Magnetisierungsdichte von LuFe₂ entlang $[1\ 1\ 0]$.
Konturlinien in Schritten von $0.5\ \mu_B/\text{\AA}^2$, beginnend bei $0.25\ \mu_B/\text{\AA}^2$.

Zwischen benachbarten Fe-Atomen klingen die Magnetisierungen so schnell ab, dass sie sich nicht gegenseitig überlagern.

Die Konturlinien der Dichte-Karten geben deshalb ein Abbild der magnetischen Anisotropie für jene Atomlagen wieder, die sich in der Projektion nicht überlagern.

Betrachtet man ein Eisentetraeder in der [1 1 0] Projektion, so blickt man auf eine seiner Spiegelebenen, in der zwei Atome liegen (siehe Fig. 2-5). Ihre Magnetisierung zeigt eine ausgeprägte Anisotropie, wobei die Bereiche hoher Magnetisierung nicht auf die Nachbaratome weisen. Somit addieren sich in dieser Projektion die Momente übereinander liegender Atome nicht durch skalare Addition. Das Verhältnis der beiden Magnetisierungen $\mu_{\text{Fe1}} : \mu_{\text{Fe2}}$ entspricht deshalb nicht dem erwarteten Wert von 1 : 2. Dass die Eisenmagnetisierung anisotrop sein muss, konnte schon aus den von Null verschiedenen Strukturamplituden der Reflexe mit reinen Lu-Kernstreuanteile (Typ 2) gefolgert werden. Diese Reflexe stellen gewissermassen den Formfaktor der Anisotropie der Eisenmagnetisierung dar, wobei die Tendenz ansteigender Werte mit grösser werdendem $\sin\theta/\lambda$ den lokalisierten Charakter der Anisotropie widerspiegelt. Das gleiche Verhalten zeigen auch die berechneten Werte für die Reflexe, deren Kernstreuanteile sich durch die Punktsymmetrie aufheben und deshalb nicht mit der Methode der spinpolarisierten Neutronen gemessen werden können. Sie treten nur in der 2-zähligen Projektion auf, beeinflussen jedoch wegen ihrer geringen Amplituden, wie ein Vergleich mit der Fouriertransformation der berechneten Werte zeigte, nur unwesentlich die Magnetisierungsverteilung. Zwischen den Eisenatomen erscheint in beiden Projektionen eine negative Magnetisierungsdichte, wie sie auch aus anderen Untersuchungen von 3d Elementen bekannt ist.

6.1.4 Anisotropie der Magnetisierungsverteilung

Sowohl die Dichte-Karten als auch die verfeinerten Parameter der Besetzungszahlen geben Hinweise auf eine anisotrope Magnetisierungsdichte um die Eisenatome. Eine isotrope Verteilung würde Besetzungszahlen a_1 , a_3 und a_3' von 0.2, 0.4 und 0.4 haben und kreisförmige Konturlinien in den Dichte-Karten. Die von uns ermittelten Werte stimmen zwischen den beiden Kristallorientierungen gut überein, weichen jedoch deutlich von den isotropen Besetzungszahlen ab. Aussagen über die Anisotropie geben die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Niveaus E_0 , E_3 und E_3' . Die Wellenfunktionen von E_3 und E_3' hängen von dem intrinsischen Parameter t ab, der die Gestalt des resultierenden Orbitals bestimmt. Sein Wert ist nicht durch die Punktsymmetrie der Eisenatome gegeben, sondern durch das Verhältnis der Kristallfeldterme 4. und 6. Ordnung, die den magnetischen Grundzustand am stärksten beeinflussen. Er ist deshalb nur experimentell zugänglich.

Zur Analyse der Anisotropie der atomaren Magnetisierung betrachten wir die Winkelverteilung der Wellenfunktionen und setzen für $\cos t$ den Mittelwert der beiden berechneten Werte $\cos t = .55$ ein. Die Wellenfunktionen nehmen dann folgende Formen an:

$$E_3: \quad \psi_{1/2} = .55 Y_2^{+2} \pm .84 Y_2^{+1}$$

$$E_3: \quad \psi_{1/2} = .84 Y_2^{+2} \mp .55 Y_2^{+1}$$

Mit den Winkeltermen der Kugelflächenfunktionen ergeben sich für die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronenorbitale

$$\begin{aligned} W(E_3) &= A^2 + B^2 + AB \exp(3i\phi) + \exp(-3i\phi) \\ &= A^2 + B^2 + 2AB \cos 3\phi \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} W(E_3) &= C^2 + D^2 - CD \exp(3i\phi) + \exp(-3i\phi) \\ &= C^2 + D^2 - 2CD \cos 3\phi, \end{aligned}$$

mit

$$A = \cos t \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$B = \sin t \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

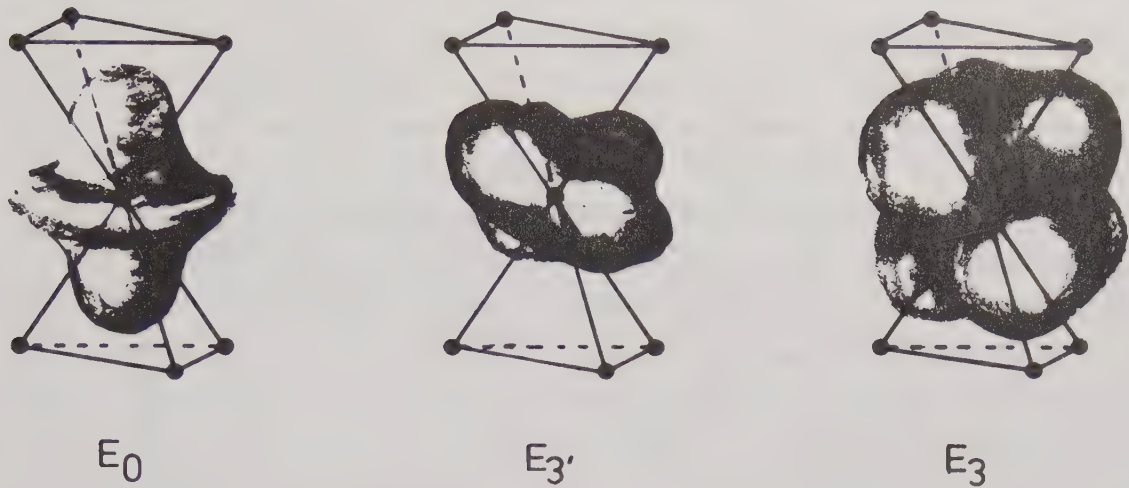
$$C = \sin t \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$D = \cos t \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Für E_0 gilt entsprechend

$$\begin{aligned} W(E_0) &= |Y_2^0|^2 = \frac{5}{4\pi} (3\cos^2 \theta - 1) \\ &= \frac{5}{4\pi} (3\cos^2 \theta - 1). \end{aligned}$$

Das Orbit des E_0 -Niveaus besitzt keine θ -Abhängigkeit und ist rotations-symmetrisch zur z -Achse. Die beiden entarteten Niveaus E_3 und E_3 , hingegen verlieren ihre Rotationssymmetrie durch den $\cos \phi$ -Term. Betrachten wir ein Doppeltetraeder, dessen zentrales Atom im Ursprung unseres Koordinatensystems liegt und dessen Symmetrieachse mit der z -Achse zusammenfällt. Die Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für das Niveau E_3 liegen in den Ebenen, die von der z -Achse mit den Basisatomen aufgespannt werden. Sie ragen deutlich aus der Horizontalebene heraus und weisen aber mit einem Winkel $\theta_{\max} \approx 57^\circ$ bzw. $\theta_{\max}^- \approx 123^\circ$ nicht direkt auf die Nachbaratome, die mit der z -Achse den Tetraederwinkel $\theta_{\text{tetr}} = 34^\circ$ bzw. $\theta_{\text{tetr}}^- = 146^\circ$ einschliessen. Die Richtungen der Maxima vom Niveau E_3 , liegen in Ebenen, die von der z -Achse und dem Mittelpunkt der Verbindungslinie zweier Atome aufgespannt wird und bilden mit der z -Achse Winkel von $\theta_{\max} - 62^\circ$ bzw. $\theta_{\max}^- - 118^\circ$. Sie ragen damit nicht so stark aus der Horizontalebene heraus (Figur 6-3).



Figur 6-3:
Winkelabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 3d-Elektronen
in den Orbitalen der Niveaus E_0 , E_3 und $E_{3'}$.

Vergleichen wir die verfeinerten Besetzungszahlen mit denen für eine isotrope Verteilung: das Orbital vom Niveau E_3 ist schwächer besetzt, das von $E_{3'}$ stärker als bei einer isotropen Verteilung. Die Besetzung entspricht in unserem Fall einem vom Elektronenspin herrührenden Magnetismus. In Eisen ist die 3d-Schale mehr als zur Hälfte mit Elektronen, deren Anzahl unkompensierter Spins für den Spinmagnetismus verantwortlich sind, gefüllt. Man kann deshalb auch von einem Magnetismus der 'Löcher' sprechen, der sich reziprok zur Dichte der unkompensierten Elektronen verhält: das am stärksten magnetisch besetzte Orbital hat eine geringere Elektronenkonzentration. Auf unsere Ergebnisse bezogen folgt daraus, dass die Raumzonen zwischen den Eisenatomen eines Tetraeders eine höhere Elektronenkonzentration aufweisen, als die Gebiete ausserhalb. Analoge Verhältnisse findet man u.a. bei Silizium, Kohlenstoff und Germanium, die durch Kovalenz beschrieben werden. Mit unseren vorliegenden Messergebnissen kann eine genauere Untersuchung solcher kovalenter Effekte nicht vorgenommen werden. Dazu sind extinktionsfreie Daten erforderlich, wie sie z.B. mit noch kürzeren Wellenlängen gewonnen werden können. Entsprechende Voraussetzungen werden am Diffraktometer D5 in Grenoble geschaffen.

6.2 Magnetische Eigenschaften von HoFe_2

Die annähernd gleichen Magnetisierungswerte von HoFe_2 in den Orientierungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ im Bereich der Sättigung zeigt das Fehlen einer magnetokristallinen Anisotropie. Für die Richtung $[1\ 1\ 1]$ reicht ein Feld mit $H = 150\text{ kOe}$ noch nicht aus, um diese Richtung zu sättigen, es ist jedoch auch hier zu erwarten, dass die Sättigungsmagnetisierung mit dem Wert der leichten Richtung der Magnetisierung $[0\ 0\ 1]$ übereinstimmt. Ein solches Verhalten verdeutlicht die Dominanz der Austauschwechselwirkung vor den Kristallfeldeffekten. Damit unterscheidet sich HoFe_2 stark von den isomorphen Holmiumverbindungen HoAl_2 und NdAl_2 , bei denen Kristallfeld- und Austauschenergien etwa gleich gross sind (Boucherle, 1978) oder das Kristallfeld überwiegt (HoNi_2 , Givord 1976). Die vom Kristallfeld verursachte Anisotropieenergie in HoFe_2 ist bei 4.2 K relativ gering - es genügen etwa 70 kOe um die Richtung $[1\ 1\ 0]$ zu sättigen - und ist mit den in HoAl_2 und HoNi_2 ermittelten Werten vergleichbar. Es ist zu erwarten, dass sich die Verhältnisse der Kristallfeldterme 4. und 6. Ordnung in diesen kubischen Substanzen gleichen.

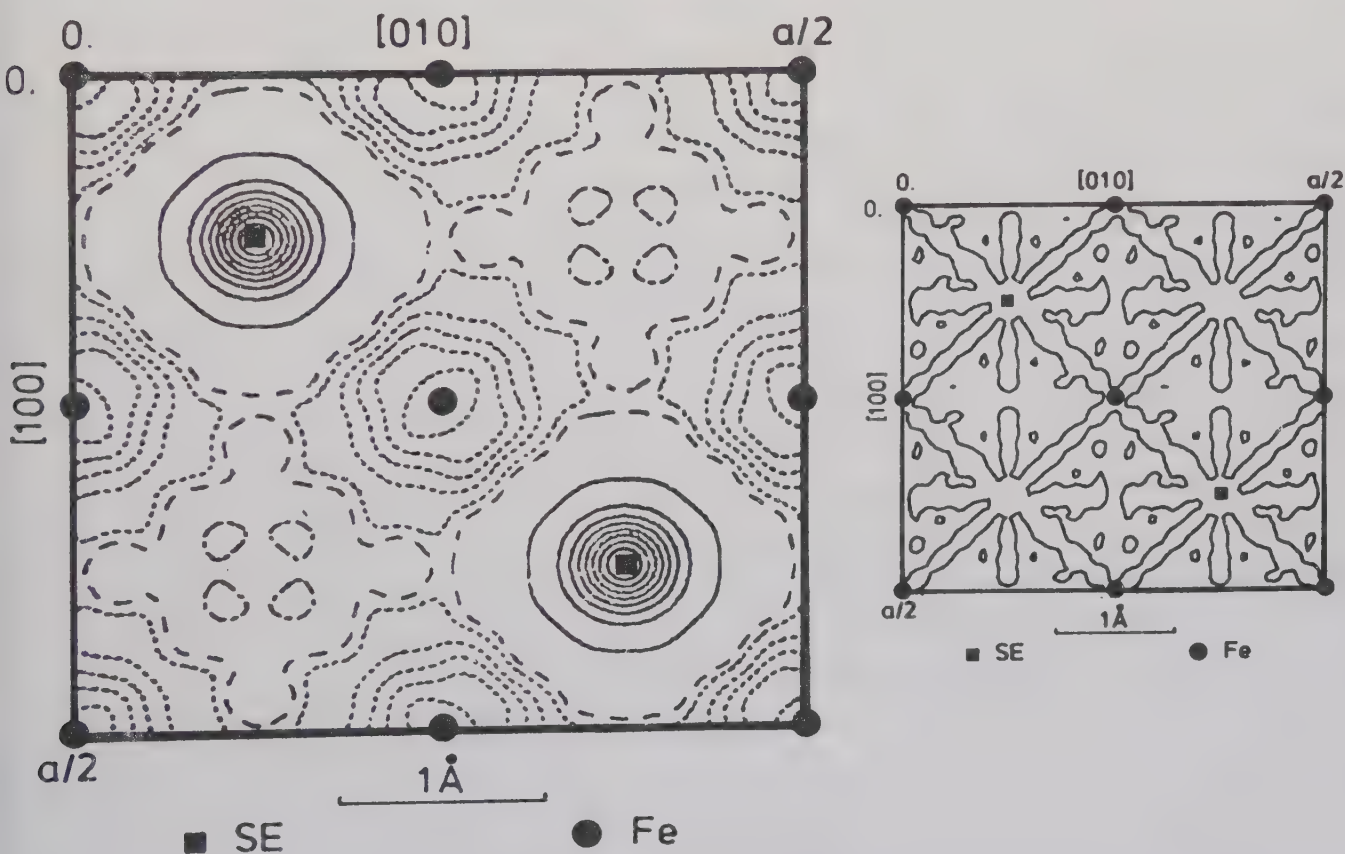
Aus den von uns bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Magnetisierungskurven geht klar hervor, dass die Richtung $[0\ 0\ 1]$ immer die leichte Richtung der Magnetisierung bleibt. Wir finden nicht die von Atzmony und Dariel (1976) beobachtete Umorientierung der leichten Richtung der Magnetisierung im Bereich von 10 K innerhalb der $[1\ 1\ 0]$ Ebene, vielmehr bestätigen die Magnetisierungskurven die Ergebnisse aus Magnonenspektren (Koon, Williams 1978).

Der Abfall der spontanen Magnetisierung von $\mu = 6.64\ \mu_B$ bei 4.2 K auf $\mu = 2.9\ \mu_B$ bei 300 K geht hauptsächlich auf eine Reduktion des Holmiummomentes zurück. Im gleichen Temperaturintervall variiert die spontane Magnetisierung von LuFe_2 nur wenig, wie es auch aus der Ordnungstemperatur zu erwarten ist. Bargouth und Will (1971) haben in einer Untersuchung an ErFe_2 ebenfalls nur eine geringe Änderung der Untergittermagnetisierung von Eisen festgestellt.

6.2.1 Magnetisierungsdichte in HoFe_2

Zur Darstellung der Magnetisierungsdichte führen wir eine Fouriertransformation mit den 29 gemessenen symmetrieunabhängigen Reflexen der Äquatorialebene ($hk0$) bis zu einem $\sin\theta/\lambda = 1.46\ \text{\AA}^{-1}$ aus. Die aus der Magnetisierungsmessung bestimmte Gesamtmagnetisierung $\mu_{\text{HoFe}_2} = 6.64\ \mu_B$ geht als $\text{FM}(000)$ ein. Die resultierende Dichte-Karte (Figur 6-4a) repräsentiert die Magnetisierungsdichte bei der Temperatur $T = 4.2\text{ K}$ in einer Projektion entlang $[0\ 0\ 1]$, Figur 6-4b gibt die entsprechende Fehlermagnetisierungsdichte wieder. Wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung bei den Seltenen Erden kann diese Dichte-Karte nicht als reine Spindichte, wie es bei LuFe_2 möglich war, interpretiert werden.

Die maximale Magnetisierung beträgt für Holmium $\mu_{\text{Ho}} = 48 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$ und für Eisen $\mu_{\text{Fe}} = -3.3 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$. Die negative Kopplung der beiden magnetischen Holmium- und Eisenuntergitter zeigt sich durch die eindeutige positive Magnetisierung auf den Holmiumplätzen und einer negativen auf den Eisenplätzen, wobei das Holmiummoment parallel zum angelegten Feld ausgerichtet ist. Deutlich kommt der stark lokalisierte Charakter der Magnetisierung um die Atomplätze zum Ausdruck. Die kreisförmigen Konturlinien der Ho-Magnetisierung deuten auf geringe Anisotropie hin, die Eisenmagnetisierung erscheint dagegen anisotrop. Eine quantitative Interpretation der Anisotropie anhand der Dichtekarte ist nicht sinnvoll: In dieser Projektion werden die Eisenatome zum Teil von den Ho-Atomen überdeckt, und die Konturlinien der Eisendichte weisen einen um 10 grösseren Skalierungsfaktor gegenüber den Holmiumlinien auf.



Figur 6-4:
Projektion der Magnetisierungsichte von HoFe₂ entlang [0 0 1].
Pos. Magnetisierung: — in Schritten von $5 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$, beginnend bei $2.5 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$
Neg. Magnetisierung: - - - in Schritten von $.5 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$, beginnend bei $.25 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$
Nulllinie: - - - ; Maximale Dichten auf den Plätzen der Ho- und Fe-Lagen
Kleine Abbildung rechts: Fehlerdichte, Konturlinien: $.25 \mu_{\text{B}}/\text{\AA}^2$

6.2.2 Eisenmagnetisierung in HoFe_2

In HoFe_2 finden wir ein um 12.5% höheres Eisenmoment als in LuFe_2 . Dieser Wert des Momentes stimmt sehr gut mit Berechnungen des Verhaltens des d-Leitungsbandes im Austauschfeld von Seltenen Erden überein (Lavagna, 1979). Die Fermi-Kante liegt im Bereich hoher Zustandsdichte und wird durch die zulegierten Seltenen Erdatome nur geringfügig verschoben. Will und Bargouth (1971) bestimmten in ErFe_2 anhand von Pulvermessungen ein lokales Eisenmoment von $\mu_{\text{lok}} = 1.97 \mu_B$, das ebenfalls gut mit den Bandstrukturberechnungen übereinstimmt.

6.3 Das Verhalten von Holmium in HoFe_2 und anderen Ho-M_2 Verbindungen

6.3.1 Vergleich der Kristall- und Molekularfeldparameter mit anderen Ho-M_2

Das zur Analyse der Magnetisierungskurven verwendete Kristall- und Molekularfeldmodell beschreibt den Magnetisierungsverlauf entlang der drei kristallographischen Achsen für tiefe Temperaturen in befriedigender Weise. Ebenso wird auch die Variation der spontanen Magnetisierung mit der Temperatur gut wiedergegeben. Dagegen repräsentiert die Rechnung das Temperaturverhalten der Anisotropie nur ungenügend. Die Diskrepanz ist nicht auf ein schlechtes Kristallfeldmodell zurückzuführen, da zur besseren Übereinstimmung die Kristallfeldterme um eine Größenordnung erhöht werden müssten. In diesem Fall ergibt sich aber eine von den beobachteten Werten vollständig abweichende Anisotropie. Wir folgern daraus, dass das angewandte Modell für das Molekularfeld zu einfach ist und die Austauschfelder in dieser Verbindung nicht vollständig beschreibt. Untersuchungen an NdCo_5 (Lu, 1981), in denen der Nd-Co Austausch ebenfalls die Kristallfelder um eine Größenordnung überwiegt, zeigen die gleichen Phänomene. Die Parameter des Kristallfeldes und der Austauschwechselwirkung sind in Tabelle 6-1 Werten aus Mössbauer- und Magnonenmessungen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung mit den Resultaten aus Magnonenmessungen ist besser, trotzdem weicht auch hier W um ca. 40% ab.

Tabelle 6-1:
Vergleich von Kristallfeld und Austauschparametern von Ho^{3+} bestimmt in HoFe_2 durch Mössbauer-, Magnonen- und Magnetometermessungen.

	Mössbauer	Magnonen	Magnetometer
W	.19 K	.13 K	.077 K
x	-.46	-.44	-.44
$g\mu_B H$	60 K	90 K	85 K
	Atzmony, Dariel (1976)	Rhyne, Koon (1978)	diese Arbeit

Mit den ermittelten Parametern berechnet sich das Moment von Holmium zu $\mu = 9.9 \mu_B$, das sich nur wenig von dem Wert des freien gesättigten Ions mit $\mu_{\text{Ion}} = 10 \mu_B$ unterscheidet. Die Austauschwechselwirkung Ho - Fe liegt mit $E_{\text{Fe-Ho}} - 665 \text{ K} = n_{\text{Fe-Ho}} \mu_{\text{Ho}} \mu_{\text{Fe}}$ in derselben Grössenordnung wie $E_{\text{Fe-Ho}} \approx 550 \text{ K}$, die sich aus der Abschätzung über die Ordnungstemperaturen ergab.

In Tabelle 6-2 sind zum Vergleich die Kristallfeldparameter von HoNi₂ und HoCo₂ (Givord, 1976) aufgeführt. In allen drei Verbindungen besteht fast das gleiche Verhältnis zwischen den Kristallfeldtermen 4. und 6. Ordnung. Der Skalierungsfaktor W dagegen ist für HoFe₂ etwa eine Grössenordnung kleiner. Inwieweit diese Erscheinung systematisch für SE-Fe₂ Legierungen ist, lässt sich heute noch nicht sagen. Weitere Untersuchungen an Legierungen des Typs SE-M₂ mit M = Fe, Co und Ni sollten darüber Klarheit schaffen.

Tabelle 6-2:
Vergleich der durch Magnetometermessungen bestimmten Kristallfeldparameter von HoNi₂, HoCo₂ und HoFe₂.

	W [K]	x	B x 10 ⁴ [K]	B x 10 ⁶ [K]
HoNi ₂	.61	-.5	-50.9	22.0
HoCo ₂	.60	-.47	-46.9	23.0
HoFe ₂	.077	-.44	-5.65	3.11

6.3.2 Vergleich der Wellenfunktionen von Ho³⁺

Die Wellenfunktionen von Holmium, die aus den Magnetisierungsmessungen und den Streuexperimenten mit polarisierten Neutronen ermittelt wurden, unterscheiden sich in ihren Koeffizienten:

$$\text{Magnetom.: } \Psi = 0.99 |8,8\rangle - 0.035 |8,4\rangle + 0.0001 |8,0\rangle$$

$$\text{Neutronen: } \Psi = 0.90 |8,8\rangle + 0.45 |8,4\rangle + 0.0 |8,0\rangle$$

Die aus den Magnetometermessungen abgeleitete Wellenfunktion für das Ho³⁺-Ion lässt auf einen Grundzustand mit maximalem $J_z = 8$ schliessen. Der zugehörige Ho³⁺ Formfaktor weicht jedoch deutlich von den mit polarisierten Neutronen ermittelten Formfaktoren ab (siehe Figur 5-10).

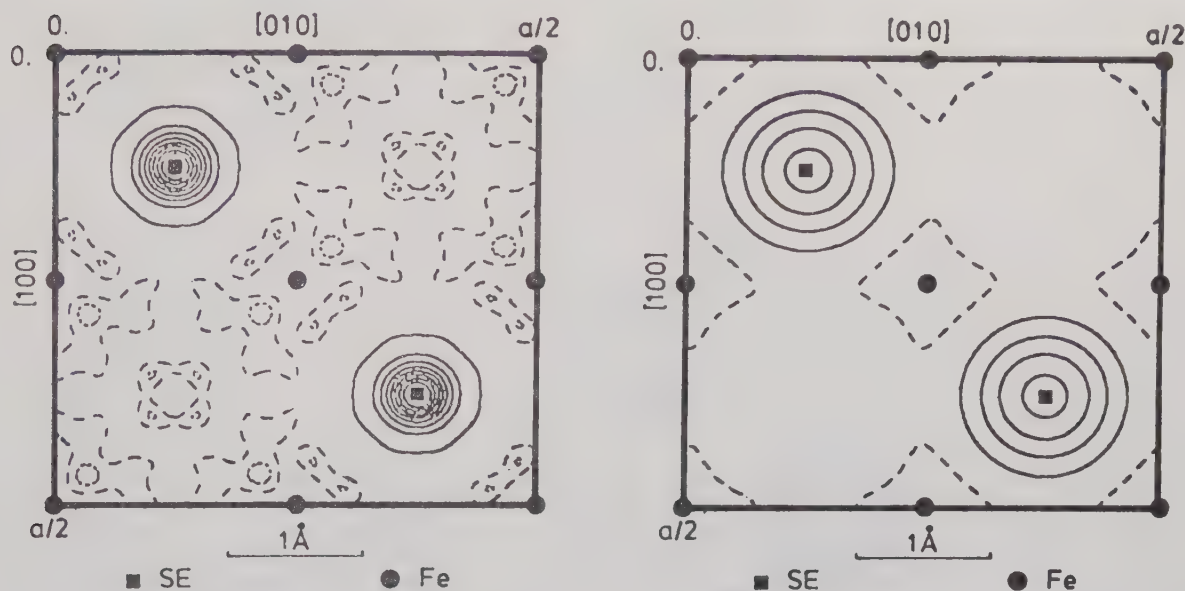
Von den Wellenfunktionen leiten sich die entsprechenden Sättigungsmagnetisierungen ab:

$$\text{Magnetom.: } \mu = 9.99 \mu_B$$

$$\text{Neutronen: } \mu = 9.01 \mu_B$$

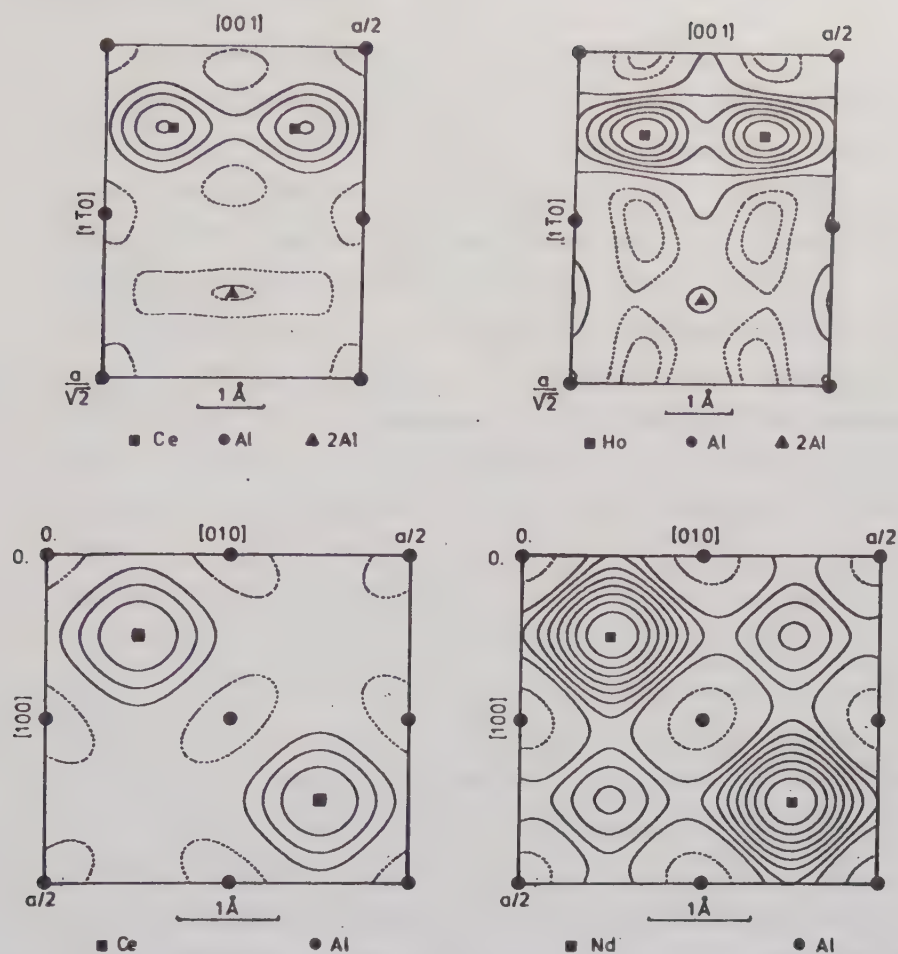
Der Unterschied zwischen diesen Werten liegt ausserhalb der durch Fehlergrenzen vorgegebenen Toleranzen und hat eine physikalische Bedeutung. Zu seiner

Erklärung analysieren wir die systematische Abweichung zwischen den beobachteten und berechneten Formfaktoren von Holmium im Bereich $0 < \sin\theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Eine Fouriertransformation dieser Differenzen (Figur 6-5b) gibt Aufschluss über deren Charakter:



Figur 6-5:
 Magnetisierungsdichten der reinen 4f-Magnetisierung von HoFe_2 (6-5a)
 Differenz zwischen beobachteten und berechneten Holmium Formfaktoren
 im Bereich von $0 \leq \sin\theta/\lambda < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ (6-5b)
 Konturlinien in Schritten von $5.0 \mu_B/\text{\AA}^2$ (6-5a) und $0.01 \mu_B/\text{\AA}^2$ (6-5b)

Auf den Holmiumplätzen befindet sich eine zusätzliche, parallel zum 4f-Moment ausgerichtete Magnetisierung. Im Gegensatz zur 4f-Magnetisierung (Figur 6-5a) ist sie weniger lokalisiert. Diese zusätzliche Magnetisierung wurde auch schon in anderen Seltenen Erdmetallen und -legierungen beobachtet: HoAl_2 , NdAl_2 , CeAl_2 , Gd (siehe Figur 6-6). In allen genannten Verbindungen ist neben dem 4f-Moment ein weniger lokalisierter Beitrag zu finden, der seinem Charakter nach auf polarisierte Elektronen der 5d Schale zurückzuführen ist.



Figur 6-6:
 Delokalisierte Magnetisierungen von HoAl_2 , NdAl_2 , CeAl_2 (Boucherle, 1978)
 pos. = —, neg. = - - - Konturlinien in Schritten von $.01 \mu_B/\text{\AA}^2$

Wir haben in dieser Arbeit zwei verschiedene Methoden angewandt, um die magnetischen Eigenschaften von Holmium zu analysieren:

1. ein Verfahren, in dem die Parameter des Störhamiltonoperators aus experimentellen Magnetisierungskurven bestimmt werden.
2. ein Verfeinerungsverfahren mit dem die Koeffizienten der Wellenfunktion direkt anhand experimenteller Formfaktoren ermittelt werden.

Beiden Methoden liegen Annahmen zugrunde, mit denen das zu behandelnde Problem vereinfacht wird. Methode 1 parametrisiert den Hamiltonoperator durch Kristallfeld- und Molekularfeldparameter. Die Struktur der Wellenfunktion leitet sich erst aus den Eigenwerten des an experimentelle Werte angepassten Hamiltonoperators ab. Im Falle von HoFe_2 erwartet man wegen der starken Austauschwechselwirkung eine Sättigung für den Grundzustand $8,8\rangle$, wie er sich auch aus der Rechnung ergibt.

In Methode 2 geht man von bekannten Radialintegralen der 4f-Elektronen aus und bestimmt die Koeffizienten der Wellenfunktion direkt aus beobachteten Strukturamplituden. Mit diesem Verfahren konnten bisher die Ergebnisse polarisierter Neutronenstreuexperimente sehr gut analysiert werden, z.B. Gd , NdAl_2 , HoAl_2 . Typisch für diese Berechnungen sind jedoch die viel zu niedrigen Sättigungsmagnetisierungen, die sich nicht mit den zu erwartenden Werten der gesättigten Ionen decken. Die deutliche Anisotropie des Ho^{3+} -Formfaktors, wie sie in HoFe_2 beobachtet und berechnet wird, kann als Indiz dafür gewertet werden, dass das Holmiummoment trotz der starken Austauschwechselwirkung noch nicht gesättigt ist. Diese Annahme wird durch Ergebnisse an NdCo_5 unterstützt, in dem eine noch stärkere Anisotropie der Formfaktoren zu beobachten ist (Lu 1981; Alameida, Givord, Lemaire, Lu, Palmer, Tasset 1981). Die Nd^{3+} Wellenfunktion $\Psi = .83 |-9/2\rangle - .56 |-5/2\rangle$ unterscheidet sich noch deutlicher vom Grundzustand mit maximalem $J_z = -9/2$ als bei HoFe_2 . Wir glauben deshalb, dass die aus Experimenten mit polarisierten Neutronen abgeleiteten Wellenfunktionen des Grundzustandes seltener Erdionen den physikalischen Sachverhalt richtig wiedergeben, d.h. dass der Grundzustand der Seltenen Erdionen nicht einem Zustand mit maximalem J_z entspricht (Boucherle, Givord, Gregory, Schweizer 1982).

Die zusätzliche Magnetisierung der 5d-Elektronen konnte bisher qualitativ durch isotropen 4f-5d Spinaustausch in nicht befriedigender Weise erklärt werden. In einem erweiterten Modell, das auch eine Polarisation der Bahnmomente einschliesst, konnte in der Reihe der SE- Al_2 eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten bis auf HoAl_2 gefunden werden (Levy 1975; Belorizky, Niez, Boucherle, Schweizer, Levy 1980). Das hohe Moment von Holmium, sowie der im Kristallfeld degenerierte Grundzustand erforderten ein Modell, das neben dem vollständigen Austausch zwischen den 4f- und Leitungselektronen auch die kubische Symmetrie der SE-Position berücksichtigt. Hiermit konnten Belorizky, Berthier, Devine, Levy, Niez (1979) den hohen Wert des Moments der Leitungselektronen von $\mu_{\text{del}} = .66 \mu_B/\text{Mol}$ in HoAl_2 reproduzieren. Wir haben dieses Modell bisher nicht auf HoFe_2 anwenden können, da in der untersuchten Orientierung $[0\ 0\ 1]$ nicht genügend Messpunkte vorhanden sind, um alle auftretenden Parameter verfeinern zu können. Nach der Installation eines supraleitenden Magneten mit einem Feld von 100 kOe am Diffraktometer D5 wird es möglich sein, HoFe_2 in der zweizähligen Richtung bis zur Sättigung zu magnetisieren und damit mehr Messpunkte im interessierenden Streubereich aufzunehmen.

Mit einem anisotropen Austauschfeld treten Kopplungsterme zwischen Orbitalen auf, die nicht mehr durch maximales J_z charakterisiert sind (Levy, 1975). Dadurch entstehen im Hamiltonoperator zusätzliche Terme höherer Ordnung (Schmitt, 1979). Das Austauschfeld ist somit nicht mehr mit einem uniaxialen Magnetfeld in der Molekularfelnäherung vergleichbar.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Interpretation von Streuexperimenten mit polarisierten Neutronen und Magnetisierungsmessungen an einkristallinen Proben der Legierungen HoFe_2 und LuFe_2 liefern Beiträge zum Verständnis des 4f- und 3d-Magnetismus in intermetallischen Phasen.

In LuFe_2 ermöglichte der nichtmagnetische Legierungspartner Lutetium eine separate Untersuchung des Eisens in gleicher kristallographischer Umgebung wie in HoFe_2 . Die mit einem parallel zu den Richtungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ angelegten Feld gemessenen Magnetisierungskurven von LuFe_2 zeigen nur eine schwache Anisotropie der Eisenmagnetisierung. Demgegenüber reichte ein Magnetfeld von $B = 150\text{ kOe}$ noch nicht aus, um die 'harte' Magnetisierungsrichtung von HoFe_2 $[1\ 1\ 1]$ zu sättigen.

Magnetisierungsmessungen an HoFe_2 mit äusseren Feldern parallel zu den drei kristallographischen Richtungen $[0\ 0\ 1]$, $[1\ 1\ 0]$ und $[1\ 1\ 1]$ und verschiedenen Temperaturen ergaben den Anisotropieverlauf. Aus diesen Abhängigkeiten liessen sich mit einem Punktladungs- und einem isotropen Molekularfeldmodell die Kristallfeldparameter und der Austauschkoefizient des Ho^{3+} -Ions ableiten. Die mit diesen Parametern berechnete Wellenfunktion für den Ho^{3+} -Grundzustand zeigt eine Besetzung mit maximalem Drehimpuls J_z .

Aus Streuexperimenten mit polarisierten Neutronen wurden die magnetischen Strukturamplituden, aus denen sich die magnetischen Formfaktoren ableiten, bestimmt. LuFe_2 konnte aufgrund der vernachlässigbaren Anisotropie mit den Orientierungen $[0\ 0\ 1]$ und $[1\ 1\ 0]$ parallel zum angelegten Feld gemessen werden. Als wesentliches experimentelles Ergebnis zeigte sich eine Anisotropie der Magnetisierungsdichte des Eisens. Die Analyse der Daten erfolgte mit einem Modell eines lokalisierten 3d-Magnetismus für den ferromagnetischen Grundzustand von Fe^{2+} -Ionen, die die Ecken eines Tetraeders bilden. Das Kristallfeld bewirkt eine Aufspaltung der 3d-Wellenfunktionen, die sich durch hybridisierte Orbitale beschreiben lässt.

Die verfeinerten Besetzungszahlen dieser Orbitale geben die experimentell beobachtete Anisotropie sehr gut wieder. Magnetisierungsdichte und Aufenthaltswahrscheinlichkeit der unkompenzierten Elektronen sind in der mehr als

halbgefüllten d-Schale des Eisens komplementär zueinander. Die höchste Elektronenkonzentration wird in dem Orbital gefunden, das den geringsten magnetischen Anteil aufweist. Dieses Orbital ist gleichzeitig auf die Nachbaratome hingerichtet, was auf kovalente Bindungsanteile innerhalb der Eisentetraeder schliessen lässt. Näheren Aufschluss könnten extinktionsfreie Messdaten im Bereich kleiner Streuwinkel liefern.

Von HoFe_2 wurden magnetische Strukturamplituden an einer in Richtung $[0\ 0\ 1]$ magnetisierten Probe ermittelt. Zur Analyse des Magnetismus von Holmium wurde der Eisenanteil unter Verwendung bestimmter Reflextypen von den experimentellen HoFe_2 -Strukturamplituden subtrahiert. Eine Ausgleichsrechnung mit diesen Holmiumformfaktoren und theoretischen 4f-Formfaktoren, in denen für die Radialverteilung der Wellenfunktionen nach der Dirac-Fock Methode berechnete Werte des Ho^{3+} -Ions verwendet wurden, ergab systematische Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Formfaktoren im Bereich kleiner Streuwinkel. Sie sind Ursache einer von den 4f-Elektronen unabhängigen zusätzlichen Magnetisierung, die in ihrer räumlichen Ausdehnung Beiträgen der 5d-Elektronen ähnelt. Solche zusätzlichen Beiträge sind auch bei anderen Seltenen Erdmetallen und -Legierungen beobachtet worden.

Als Parameter gehen in die Ausgleichsrechnung die Koeffizienten der Ho^{3+} -Wellenfunktion für den Grundzustand ein. Die berechneten Werte zeigen, dass trotz der starken Austauschwechselwirkung mit Eisen kein maximaler Drehimpuls J_z für Holmium vorliegt. Die im Experiment beobachtete Anisotropie der Holmiummagnetisierung wird von den berechneten 4f-Formfaktoren sehr gut wiedergegeben, sodass das hier benutzte Modell realistisch erscheint. Der isotrope Ansatz in der Molekularfeldnäherung ist also zu stark vereinfacht und muss durch anisotrope Beiträge, die die starke Spin-Bahnkopplung in den Seltenen Erden berücksichtigt, erweitert werden.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die herkömmlichen ferromagnetischen Modelle des 4f- und 3d-Magnetismus nicht ausreichen, die magnetischen Eigenschaften der Laves Phasen zwischen den Seltenen Erden und Eisen korrekt zu beschreiben. Es sind zusätzliche delokalisierte Magnetisierungen sowohl für die Seltenen Erden als auch für das Eisen anzunehmen. Die Messmethode mit spinpolarisierten Neutronen liefert ausserdem sehr präzise Aussagen über die Wellenfunktionen der Selten Erden.

Anhang A

KORREKTURTERME IN DER BERECHNUNG DER R-WERTE

Wir behandeln einen magnetischen Streuer für den FM durch $q^2 FM$ und FM^2 durch $q^2 FM^2$ ersetzt werden können. Der R-Wert ist aus dem experimentell bestimmten Verhältnis

$$R = \frac{I^+ - U^+}{I^- - U^-}$$

gegeben. I^+ und U^+ sind die jeweiligen Zählraten der konjugierten Spinzustände im Maximum eines Braggreflexes und des Untergrundes. Die zu berücksichtigenden instrumentellen und kristallabhängigen Korrekturen führen zu folgendem theoretischen R-Wert:

$$R = \frac{FN^2 + q^2 FM^2 + 2pq^2 FN FM + ESP + ESFP + LAMP}{FN^2 + q^2 FM^2 + 2peq^2 FN FM + ESM + ESFM + LAMM}$$

Es bedeuten:

FN	nuklearer Strukturfaktor
FM	magnetischer Strukturfaktor
q	$\sin^2 \alpha$ = Winkel zwischen dem Streu- und Magnetisierungsvektor
p	Polarisation des Neutronenstrahls am Probenort
e	Wirkungsgrad der Spinumkehrereinheit

ESP, ESFP, ESM, ESFM geben die Korrekturen bezüglich der Extinktion an. LAMP und LAMM repräsentieren die durch die im einfallenden Neutronenstrahl vorhandenen Anteil der halben Wellenlänge $\lambda/2$ hervorgerufenen Streubeiträge.

Die Extinktionsbeiträge ESFP und ESFM sind nur für $q^2 \neq 1$ von Null verschieden und berücksichtigen in der Extinktionskorrektur eine Spinumkehr nach der Beugung in der Probe. Zur Berechnung von ESP und ESM benutzen wir die Abkürzungen:

$$f^{+2} = FN^2 + q^2 FM^2 + 2q^2 FN FM$$

$$f^{-2} = FN^2 + q^2 FM^2 - 2q^2 FN FM$$

Damit ergeben sich

$$ESP = -1/2 [f^{+2} ES^+ (1 + p) + f^{-2} ES^- (1 - p)]$$

$$ESM = -1/2 [f^{+2} ES^+ (1 - pe) + f^{-2} ES^- (1 + pe)]$$

mit

$$ES^+ = ES f^{+2}$$

$$ES^- = ES f^{-2}$$

In ES gehen die Extinktionsparameter t und g ein. Für eine Entwicklung bis zur ersten Ordnung gilt (siehe A.1):

$$ES = \frac{\lambda^3}{v^2 \sin 2\theta} \left[\frac{2}{3} \frac{t^2 \sin 2\theta}{\lambda} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2} \right]$$

Bei $q^2 \neq 1$ addieren sich die Terme:

$$ESFP = 4pq^4 (1 - q^2) \quad FN \quad FM^3 \quad ESF$$

$$ESFM = -4peq^4 (1 - q^2) \quad FN \quad FM^3 \quad ESF$$

mit

$$ESF = \frac{\lambda^3}{v^2 \sin 2\theta} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{T'}{\left(\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2} \right]$$

T' gibt die mittlere Weglänge des Neutronenstrahls im Kristall nach der Beugung an.

A.0.1 Streubeitrag der halben Wellenlänge

Die in einem monochromatischen Neutronenstrahl der Wellenlänge λ enthaltene Intensität mit der Wellenlänge $\lambda/2$ ruft in einem Braggreflex ($h \ k \ l$) einen Streuanteil des Reflexes ($2h \ 2k \ 2l$) hervor. Seine Intensität berechnet sich aufgrund der λ^3 -Abhängigkeit des Reflexionsvermögens zu

$$C = \frac{1}{8} \frac{J(\lambda/2)}{J(\lambda)}$$

mit den Intensitäten $J(\lambda)$ und $J(\lambda/2)$ des einfallenden Neutronenstrahles.

Mit Koeffizienten ff^{+2} für den Reflex ($2h \ 2k \ 2l$), die analog zu den f^{+2} für ($h \ k \ l$) definiert sind, berechnen sich die Extinktionsbeiträge LAMP und LAMM für $\lambda/2$ zu

$$LAMP = C \left[ff^{+2} \frac{1+p'}{2} (1 - ESS^+) + ff^{-2} \frac{1-p'}{2} (1 - ESS^-) \right]$$

$$LAMM = C \left[ff^{+2} \frac{1}{2} (1 + ESS^+) + ff^{-2} \frac{1}{2} (1 - ESS^-) \right]$$

ESS^+ und ESS^- sind analog zu ES^+ und ES^- , wobei f^{+2} durch ff^{+2} und λ durch $\lambda/2$ ersetzt werden.

In dieser Form gilt die Korrektur nur für einen sogenannten 'radio flipper', bei dem kein Spinumklapprozess für Neutronen mit der Wellenlänge $\lambda/2$ stattfindet.

A.0.2 Berechnung des Strukturamplitudenverhältnisses $j=FM/FN$

Zur Berechnung von $j = \frac{FM}{FN}$ aus den gemessenen R-Werten führen wir die Hilfs-

variable $U = p \left(\frac{Re + 1}{R - 1} \right)$ ein. Mit ihr lautet die Lösung der quadratischen Gleichung von j in Abhängigkeit von R :

$$j = U \pm \left[U^2 - \frac{1}{q^2} - \frac{R}{R-1} \frac{ESM + ESFM + BPR}{q^2 FN^2} + \frac{1}{R-1} \frac{ESP + ESFP + APR}{q^2 FN^2} \right]^{1/2}$$

Hierbei wird die Wahl zwischen den beiden Lösungen durch physikalische Signifikanz vorgenommen und bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten.

A.1 Extinktion

Eine Behandlung der Extinktionskorrektur bei polarisierten Neutronen ist von Bonnet (1976), Bonnet, Delapalme, Becker und Fuess (1976) sowie Becker und Coppens (1974) beschrieben worden. Wir geben hier die Ergebnisse, soweit sie für die numerische Behandlung notwendig sind, wieder. Für plättchenförmige Kristalle, wie sie normalerweise bei Streuexperimenten mit Neutronen verwendet werden, kann der Koeffizient der Sekundärextinktion in analytischer Form angegeben werden. Bei einer gaussförmigen Winkelverteilung der Mosaikblöcke gilt:

$$y_s = \sum_{n=0}^{\infty} (-Q \alpha_G y_p)^n \frac{\overline{T^{(n)}}}{n! \sqrt{n+1}}$$

Es bedeuten:

$$Q = \frac{\lambda^3 |F|^2}{V^2 \sin 2\theta}$$

F Strukturfaktor

V Volumen der Einheitszelle

θ Braggwinkel

$$\alpha_G = \left[\left(\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

t Mosaikblockgrösse

$g = 1/(2\pi \eta)$ mit η = Mosaizitätswinkel

y_p Primärextinktion

In einer Entwicklung bis zur ersten Ordnung kann die Primärextinktion für isotrop verteilte kugelförmige Mosaikblöcke zu

$$y_p = 1 - x_p = 1 - 2/3 Q \frac{\sin 2\theta}{\lambda} t^2$$

angesetzt werden (Becker, Coppens). $\overline{T^{(n)}}$ sind die Komponenten einer Reihenentwicklung von effektiven Weglängen für einen Neutronenstrahl im Inneren eines Kristalls. $\overline{T^{(1)}}$ gibt die einfache mittlere Distanz durch den Kristall an.

Für ein Streuexperiment in Laue Anordnung - einfallender und gebeugter Neutronenstrahl befinden sich nicht auf der gleichen Kristalloberfläche - kann $\overline{T^{(n)}}$ analytisch bestimmt werden:

$$\overline{T^{(n)}} = \frac{a^n}{n+1} \left[\frac{1}{\cos \alpha_1} + \frac{1}{c \cos \alpha_2} \right]^n - \frac{n a^{n+1}}{b(n+1)(n+2)} \left[\frac{1}{\cos \alpha_1} + \frac{1}{c \cos \alpha_2} \right]^{n-1} \left(\frac{\operatorname{tg} 1}{\cos \alpha_1} + \frac{\operatorname{tg} 2}{c \cos \alpha_2} \right)$$

mit

a = Dicke des Kristalls

b = Breite des Kristalls

$\alpha_{1/2}$ = Winkel zwischen Flächennormale und einfallendem bzw. gebeugtem Strahl

$c = 1$ für Streuung in der Horizontalebene.

Für Reflexe ausserhalb der Horizontalebene kann c durch $\cos \mu$ angenähert werden (μ ist der Winkel zwischen der Äquatorialebene und dem abgeugten Strahl).

Diese Entwicklung gilt exakt bis zur 1. Ordnung. Andere Streugeometrien führen zu komplizierteren Näherungen, jedoch kann man immer die Näherung für eine Platte mit einem grossen Verhältnis b/a benutzen, mit der sich

$$\overline{T^{(n)}} = \frac{2^n}{n+1} \overline{T^{(1)}}^n$$

berechnet.

A.1.1 Entwicklung der Extinktionskorrektur bis zur 1. Ordnung

Bei den hier verwendeten metallischen Kristallen kann man davon ausgehen, dass keine grossen Extinktionskorrekturen auftreten. In diesem Falle genügt eine Entwicklung bis zur 1. Ordnung von $y = y_p(x_p) y_s(x_s, y_p)$

$$\begin{aligned} y &= (1 - x_p) (1 - x_s (1 - x_p)) \\ &= 1 - x_p - x_s \end{aligned}$$

Für x_p setzen wir

$$x_p = 2/3 Q t^2 \frac{\sin 2\theta}{\lambda}$$

und

$$x_s = 1/\sqrt{2} Q a_G T$$

mit

$$a_G = \left[\left(\frac{\lambda}{t \sin 2\theta} \right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{2} g} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

und

$$T = \overline{T^{(1)}}.$$

Anhang B
FORMFAKTOREN VON Fe^{2+} IN LAVES PHASEN SeFe_2

Die Eisenatome befinden sich auf Plätzen der Punktsymmetrie $\bar{3}m$ und haben als wesentliche Symmetrieelemente eine dreizählige Achse und ein Inversionszentrum. Betrachten wir eine Punktladung q am Ort (r, θ, ϕ) , so lautet das von den umgebenden Punktladungen an den Orten (r_q, θ_q, ϕ_q) hervorgerufene Potential entwickelt nach Kugelflächenfunktionen

$$V_{KF} = 4 \pi q \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{2k+1} \frac{r_c^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{Q=-k}^k Y_K^{Q*}(\theta_q, \phi_q) Y_K^Q(\theta, \phi)$$

Für die Matrixelemente des gestörten Hamiltonoperators ergibt sich damit

$$\langle 1m | V_{KF} | 1m' \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{Q=-k}^k \iint Y_1^{m*}(\theta, \phi) Y_1^{m'}(\theta, \phi) d\Omega \int dr \sum_q q \frac{r_c^k}{r_{>}^{k+1}} Y_K^{Q*}(\theta_q, \phi_q)$$

Das Doppelintegral kann durch

$$\frac{(2l+1)(2K+1)(2l+1)}{4\pi} \begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ -m & Q & m \end{pmatrix}$$

ausgedrückt werden und liefert nur dann von Null verschiedene Beiträge, wenn die Bedingungen für die 3j-Symbole

$$K \leq 2l$$

$$Q = m - m'$$

erfüllt sind. Über die Symmetrieeigenschaften der Ladungsverteilung werden zulässige Q - und K -Werte der $Y_K^Q(\theta_q, \phi_q)$ ausgewählt. Die Invarianz des Potentials gegenüber Drehoperationen erfordert, dass bei einer Drehung um die z -Achse mit dem Winkel $\alpha = \frac{2\pi}{p}$, p = Zähligkeit der Drehung, die Kugelflächenfunktionen sich wie folgt transformieren

$$Y_K^Q(\theta_q, \phi_q + \alpha) = \exp(iQ\frac{2\pi}{p}) Y_K^Q(\theta_q, \phi_q).$$

Das Gleichheitszeichen gilt nur für $\exp(iQ\frac{2\pi}{p}) = 1$, d.h. Q/p muss ganzzahlig sein. Dies gilt für alle Q mit $Q = \pm np$ mit einer beliebigen ganzen Zahl n .

Damit ergibt sich für m und m' wegen $Q = m - m'$ die Auswahlregel

$$\Delta m = m - m' = 0, \pm np.$$

Das vorliegende Inversionszentrum lässt keine Y_K^Q mit ungeradem K zu, da sich deren Vorzeichen bei einer Inversion umkehren.

Damit reduzieren sich die Kristallfeldbeiträge auf Terme der y_K^Q mit $Q = \pm n3$, $n = 0, 1$ und $K = 0, 2, 4$.

B.1 Berechnung der Formfaktoren der Niveaus E_0 , E_3 und E'_3

Im Kapitel 5.2.3 wurden die Ausdrücke der Spinformfaktoren für die vom Kristallfeld erzeugten Niveaus E_0 , E_3 und E'_3 auf elementare Formfaktoren

$f_{mm'} = \langle m | e^{(i\hbar\vec{r})} | m' \rangle$ zurückgeführt.

$$E_0: f_s = f_{00} = \langle 0 | e^{(i\hbar\vec{r})} | 0 \rangle$$

$$E_3: f_s = 1/2 [F_{11} + F_{22}]$$

$$E'_3: f_s = 1/2 [F'_{11} + F'_{22}]$$

mit

$$F_{11} = \cos^2 t f_{22} + \sin^2 t f_{-1-1} + \cos t \sin t (f_{2-1} + f_{-12})$$

$$F_{22} = \cos^2 t f_{-2-2} + \sin^2 t f_{11} + \cos t \sin t (f_{-12} + f_{1-2}).$$

Für F'_{11} und F'_{22} ersetzt man das Argument der trigonometrischen Funktionen durch $s = t + \pi/2$. In die Matrixelemente $\langle m | e^{(i\hbar\vec{r})} | m' \rangle$ setzen wir die Einelektronenwellenfunktion $|\psi\rangle = R(r) \sum_m a_m y_1^m(\theta, \phi)$ ein.

$$f_{mm'} = \langle R(r) \sum_m a_m y_1^m(\theta, \phi) | e^{(i\hbar\vec{r})} | R(r) \sum_{m'} a_{m'} y_1^{m'}(\theta, \phi) \rangle$$

Die im Integranden auftretende e-Funktion wird nach Kugelflächenfunktionen entwickelt und wir erhalten für das Integral die Summe

$$f_{mm'} = \sum_K \langle j_K \rangle \sum_Q C_K^Q y_K^{Q*}(\theta, \phi)$$

mit

$$C_K^Q = i^K (2l+1) \left[4\pi (2k+1)^{1/2} \right] \sum_{m,m'} (-1)^m a_m^* a_{m'} \begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ -m & Q & m \end{pmatrix}$$

Für $l = 2$ kann K nur die Werte 0, 2, 4 annehmen und wir ziehen zur Vereinfachung

aus C_K^Q Koeffizienten

$$A_K = i^K (2l+1) \left[4\pi (2k+1)^{1/2} \right]$$

und die Clebsch-Gordan-Koeffizienten

$$B_K = \begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

heraus. In Tabelle B-1 sind die Werte der Koeffizienten A_K und B_K aufgelistet.

Die Werte der B_K sind der Veröffentlichung von Appel (1968) entnommen.

Tabelle B-1:
Werte der Koeffizienten A_K und B_K

A ₀	=	5 √(4 π 1)	=	5 √4 π	B ₀	=	1/√5
A ₂	=	-5 √(4 π 5)	=	-5 √5 √4 π	B ₂	=	-√2 /√5·7
A ₄	=	5 √(4 π 5)	=	5 √5 √4 π	B ₄	=	√2 /√5·7

Die einzelnen Summenterme von f_{mm}, der Indizes K, Q, m und m' sind der besseren Darstellung wegen in tabellarischer Form angegeben (Tabelle B-2). Für die Kugelflächenfunktionen Y_Q^K(θ,φ) wurden die von Watanabe (1966) veröffentlichten Werte verwendet.

Tabelle B-2:
Summenterme von $\sum_Q C_Q^K Y_Q^K(\theta, \phi)$

-m	m'	Q	K	$\begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	A _K B _K $\begin{pmatrix} 1 & K & 1 \\ m & Q & m' \end{pmatrix} Y_Q^K(\theta, \phi)$
0	0	0	0	1/√5	1
			2	-√2 /√5·7	-5/7 α
			4	√2 /√5·7	9/28 β
±1	±1	0	0	-1/√5	1
			2	1/√2·5·7	-5/14 α
			4	2√2 /3√5·7	-3/14 β
±2	±2	0	0	1/√5	1
			2	√2 /√5·7	5/7 α
			4	1/3√5·7	3/56 β
±1	∓2	±3	4	-1/3√2	±15/4 sin ³ θ cosθ exp(3iφ)
±2	∓1	±3	4	-1/3√2	±15/4 sin ³ θ cosθ exp(3iφ)
$\alpha = 3 \cos^2 \theta - 1$ $\beta = 35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3$					

Der vollständige Ausdruck für F₁₁ lautet

F₁₁ = cos²t [< j₀ > + 5/7 α < j₂ > + 3/56 β < j₄ >]
+ sin²t [< j₀ > - 5/14 α < j₂ > - 3/14 β < j₄ >]
+ cos t sin t [15/4 sin³θ cosθ exp(-3iφ) + 15/4 sin³θ cosθ exp(3iφ)] < j₄ >

Die Umformung nach den Radialintegralen < j_K > ergibt

F₁₁ = < j₀ > + 5/14 < j₂ > α [2cos²t - sin²t] + 3/56 < j₄ > β [cos²t - 4sin²t]
+ 15/2 cos t sin t sin³θ cosθ cos3φ < j₄ >.

F₂₂ nimmt nach den Umformungen die gleiche Form wie F₁₁ an, so dass für das Niveau E₃ der Spinformfaktor

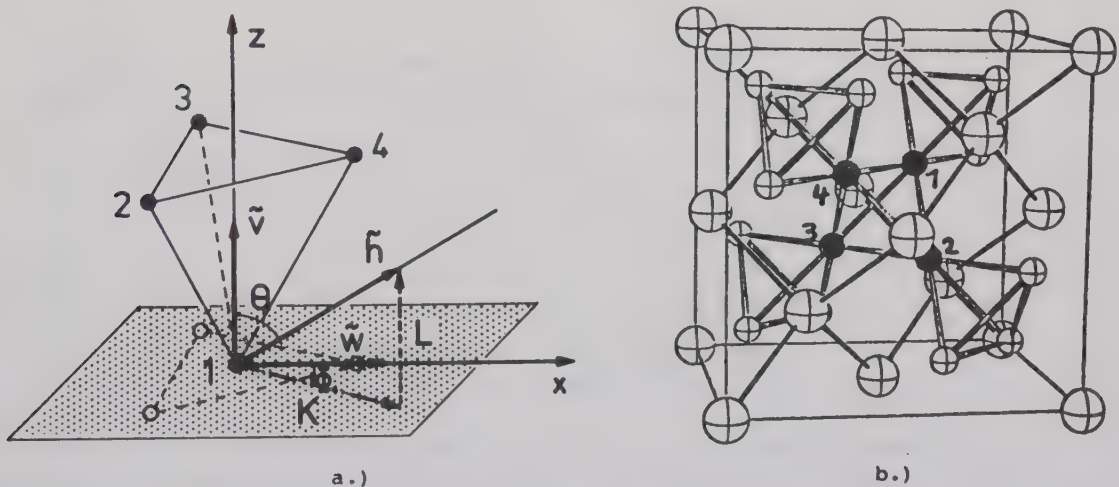
$$f_s = \langle j_0 \rangle + 5/14 (3\cos^2 t - 1) \alpha \langle j_2 \rangle + [3/56 (5\cos^2 t - 4) \beta + 15/4 \sin 2t \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi] \langle j_4 \rangle.$$

Zur Berechnung des Formfaktors vom Niveau E'_3 sind in den trigonometrischen Funktionen das Argument t durch $t + \pi/2$ zu ersetzen. Damit erhalten wir für das Niveau E'_3 den Spinformfaktor

$$f_s = \langle j_0 \rangle + 5/14 (3\sin^2 t - 1) \alpha \langle j_2 \rangle + [3/56 (5\sin^2 t - 4) \beta - 15/4 \sin 2t \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\phi] \langle j_4 \rangle.$$

B.1 Formeln zur Berechnung der Winkel θ und ϕ

Der im vorhergehenden Kapitel beschriebene Formfaktor muss für alle 16 Eisenatome in der Elementarzelle berechnet werden. Sie gruppieren sich zu vier Tetraedern, die durch Translationen ineinander überführbar sind. Innerhalb eines Tetraeders sind die 4 Positionen nicht äquivalent, sie unterscheiden sich durch die Richtungen ihrer 3-zähligen Drehachsen. Das Koordinatensystem der Kugelflächenfunktionen ist an diese Drehachsen gekoppelt, so dass 4 getrennt zu berechnende Formfaktoren entstehen. Die Winkel θ und ϕ geben die relative Orientierung des Streuvektors $\vec{h}$ zu dem Koordinatensystem, mit dem die betreffende Atomposition beschrieben wird.



Figur B-1:
Koordinatensystem zur Definition der Winkel θ und ϕ .
a.) Achsensystem, b.) Lage des betrachteten Tetraeders
(nichtzentrosymmetrische Beschreibung)

Mit dem Ursprung des Koordinatensystems im Mittelpunkt des betrachteten Atoms und der z -Achse parallel zur 3-zähligen Drehachse definieren sich die Winkel θ und ϕ in der in Figur B-1 gezeigten Weise. Sei $\vec{v}$ der Einheitsvektor in z -Richtung, dann gilt

$$\cos \theta = \frac{\vec{h} \cdot \vec{v}}{|\vec{h}| |\vec{v}|} = \frac{h_x v_x + h_y v_y + h_z v_z}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}.$$

Mit $\vec{w}$ als Einheitsvektor in der Äquatorialebene berechnet sich $\cos \phi$ zu

$$\cos \phi = \frac{\vec{k} \cdot \vec{w}}{|\vec{k}| |\vec{w}|},$$

wobei K die Projektion von h in die Äquatorialebene darstellt. Wir bestimmen K über die Dreiecksbeziehung

$$\tilde{K} = \tilde{h} - \tilde{L}$$

in der $\tilde{L}$ wiederum die Projektion von $\tilde{h}$ auf die z-Achse ist.

Die Richtung des Einheitsvektors $\tilde{w}$ für Atom 1 ist gegeben als Verbindungslinie zwischen dem Ursprung mit der Projektion eines der Basisatompositionen in die Äquatorialebene. Die Komponenten von $\tilde{K}$ berechnen sich zu

$$K_x = h^2 + \frac{h v_x + k v_y + l v_z}{9} - 2/3 h v_x (h v_x + k v_y + l v_z)$$

$$K_y = k^2 + \frac{h v_x + k v_y + l v_z}{9} - 2/3 k v_y (h v_x + k v_y + l v_z)$$

$$K_z = l^2 + \frac{h v_x + k v_y + l v_z}{9} - 2/3 l v_z (h v_x + k v_y + l v_z)$$

und

$$|K| = \left[(h^2 + k^2 + l^2) - 1/3 (h v_x + k v_y + l v_z) \right]^{1/2}$$

Die Einheitsvektoren v und w werden anhand der Atompositionen bestimmt. Wir verwenden die zentrosymmetrische Beschreibung der Punktgruppe Fd3m und erhalten die in Tabelle B-3 angegebenen Einheitsvektoren für die 4 Tetraederpositionen, wie sie in den Figur B-1 dargestellt sind.

Tabelle B-3:
Atompositionen und Richtungen der Einheitsvektoren $\tilde{v}$ und $\tilde{w}$
für die 4 Punktlagen $\bar{3}m$ in zentrosymmetrischer Beschreibung der
Punktgruppe Fd3m

Atom Nr.	Position	$\tilde{v}$	$\tilde{w}$
1	1/2 1/2 1/2	($\bar{1} \bar{1} \bar{1}$)	($\bar{1} \bar{1} 2$)
2	1/2 1/4 1/4	($\bar{1} 1 1$)	($2 1 1$)
3	1/4 1/2 1/4	($1 \bar{1} 1$)	($1 \bar{1} \bar{2}$)
4	1/4 1/4 1/2	($1 1 \bar{1}$)	($\bar{2} 1 \bar{1}$)

Für die Berechnung der Strukturamplituden pro Einheitszelle wurde das FORTRAN-Unterprogramm CALCFE geschrieben, das nachfolgend abgedruckt ist. Es bestimmt die Strukturamplituden innerhalb eines Verfeinerungsprogramms, mit dem die berechneten Amplituden an experimentelle angepasst werden. Im Argumentenblock B übergibt das Hauptprogramm die 5 Parameter, die zur Anpassung variiert werden. Es sind dies das Spin- und Bahnmoment, die Besetzungszahlen der Niveaus E_0 und E_3 , sowie der Mischungsparameter $\cos t$. Der Rechenablauf innerhalb des Programms kann anhand der Kommentierung verfolgt werden.

Unterprogramm CALCFE zur Berechnung der theoretischen Strukturamplituden
von Fe^{2+} in Laves Phasen SEFe_2

```

001      SUBROUTINE CALCFE(B)
002      C      COMMON BLOCK "RES" TRANSFERS THE CALCULATED AMPLITUDES (SEFT(I))
003      C      AND THE PARTIAL DERIVATIVES DSEFT(I) NECESSARY FOR THE REFINEMENT
004      C
005      C      COMMON BLOCK "HKL" TRANSFERS NUMBER AND INDICES OF HKL-REFLEXIONS
006      C      THE CORRESPONDING SINE THETA OVER LAMBDA AND THE RADIAL INTEGRAL
007      C      VALUES OF 0, 2ND AND 4TH ORDER (AJ0(I), AJ2(I), AJ4(I))
008      C      DIMENSION COS2TH(4), COSTH(4), B(10), XX(4), Y(4), Z(4), F(4), COSPHI(4)
009      C      1 , SINTH(4), PHI(4), PHI3(4), COS3PH(4), PS(4), AHP(4), AKP(4),
010      C      2 ALP(4), DIV3(4), A(3,4), A2(3,4)
011      C      COMMON/RES/SEFT(70), DSEF(70,10)
012      C      COMMON/HKL/NHKL, IH(70), IK(70), IL(70), SNTL(70), AJ0(70), AJ2(70),
013      C      1 AJ4(70)
014      C
015      C      POSITIONS XX,Y,Z OF THE 4 TETRAEDER-ATOMS
016      C
017      C      DATA XX(1),Y(1),Z(1),XX(2),Y(3),Z(4)/6*0.500/,Y(2),Z(2),XX(3),
018      C      1 Z(3),XX(4),Y(4)/6*0.250/
019      C
020      C      UNIT AXIS IN Z-DIRECTION OF THE 4 POSITIONS
021      C
022      C      DATA A/-1,-1,-1,-1,1,1,1,-1,1,1,1,-1/
023      C
024      C      UNIT AXIS W PERPENDICULAR TO Z-DIRECTIONS
025      C
026      C      DATA A2/-1,-1,2,2,1,1,1,-1,-2,-2,1,-1/
027      C
028      C      ALPHAT=5./14.*(3.*B(5)**2-1.)
029      C      BETAT=3./56.*(5.*B(5)**2-4.)
030      C      ALPHAS=5./14.*(2.-3.*B(5)**2)
031      C      BETAS=3./56.*(1.-5.*B(5)**2)
032      C      SQRT1=2.*B(5)*SQRT(1.-B(5)**2)
033      C      DERIV=2.*(1.-2.*B(5)**2)/SQRT(1.-B(5)**2)
034      C
035      C      LOOP FOR EACH REFLEXION
036      C
037      C      DO 90 J=1,NHKL
038      C      DIV2=(IH(J)**2+IK(J)**2+IL(J)**2)
039      C      DIV=SQRT(3.*DIV2)
040      C
041      C      LOOP FOR COS THETA, SINE THETA COS 3*PHI
042      C
043      C      DO 95 I=1,4
044      C      PS(I)=(A(1,I)*IH(J)+A(2,I)*IK(J)+A(3,I)*IL(J))
045      C      COSTH(I)=PS(I)/DIV
046      C      AHP(I)=IH(J)-PS(I)/3.*A(1,I)
047      C      AKP(I)=IK(J)-PS(I)/3.*A(2,I)
048      C      ALP(I)=IL(J)-PS(I)/3.*A(3,I)
049      C      DIV3(I)=SQRT(DIV2-1./3.*PS(I)**2)
050      C      IF(DIV3(I).EQ.0.)GOTO 96
051      C      COSPHI(I)=(AHP(I)*A2(1,I)+AKP(I)*A2(2,I)+ALP(I)*A2(3,I))/
052      C      1 SQRT(6.)/DIV3(I)
053      C      96 CONTINUE
054      C      COS2TH(I)=(COSTH(I))**2
055      C      SINTH(I)=SQRT(1.-COS2TH(I))
056      C      IF(DIV3(I).EQ.0.)COSPHI(I)=1.
057      C      PHI(I)=ACOS(COSPHI(I))
058      C      PHI3(I)=3.*PHI(I)
059      C      COS3PH(I)=COSPHI3(I)
060      C      95 DSEF(J,I)=0.
061      C
062      C      B5=1.-B(3)-B(4)          !NORMALIZATION OF POPULATION PARAMETERS
063      C      FFORB=0
064      C      FFSPIN=0
065      C      DSEF(J,5)=0.
066      C
067      C      LOOP FOR FM- AND DERIVATIVES- CALCULATION
068      C
069      C      DO 100 I=1,4
070      C      ALPHA=(3.*COS2TH(I)-1)
071      C      BETA=(35.*COS2TH(I)**2-30.*COS2TH(I)+3)
072      C      GAMAT=15./4.*SQRT1*SINTH(I)**3*COSTH(I)*COS3PH(I)
073      C      GAMAS=-15./4.*SQRT1*SINTH(I)**3*COSTH(I)*COS3PH(I)
074      C      FGL=AJ0(J)-5./7.*ALPHA*AJ2(J)+9./28.*BETA*AJ4(J)
075      C      F1PRI=AJ0(J)+ALPHAT*ALPHA*AJ2(J)+(BETAT*BETA+GAMAT)*AJ4(J)
076      C      F2PRI=AJ0(J)+ALPHAS*ALPHA*AJ2(J)+(BETAS*BETA+GAMAS)*AJ4(J)
077      C      F(I)=B(3)*FGL+B(4)*F1PRI+B5*F2PRI
078      C      EXPO=COS(6.28318*(XX(I)*IH(J)+Y(I)*IK(J)+Z(I)*IL(J)))

```



```
079      FFORB=FFORB+B(2)*(AJ0(J)+AJ2(J))*EXPO
080      FFSPIN=FFSPIN+B(1)*F(I)*EXPO
081      DSEF(J,3)=DSEF(J,3)+B(1)*(FG1-F2PRI)*EXPO*4.
082      DSEF(J,4)=DSEF(J,4)+B(1)*(F1PRI-F2PRI)*EXPO*4.
083      DSEF(J,5)=DSEF(J,5)+(
084      1 +30./14.*B(4)*B(5)*ALPHA*AJ2(J)
085      2 +30./56.*B(4)*B(5)*BETA*AJ4(J)
086      3 +15./4.*B(4)*DERIV*SINTH(I)**3*COSTH(I)*COS3PH(I)*AJ4(J)
087      4 -30./14.*B5*B(5)*ALPHA*AJ2(J)
088      5 -30./56.*B5*B(5)*BETA*AJ4(J)
089      6 -15./4.*B5*DERIV*SINTH(I)**3*COSTH(I)*COS3PH(I)*AJ4(J)
090      7 )*B(1)*EXPO*4.
091 100    CONTINUE
092 C
093 C      NOW TIMES 4 FOR THE WHOLE UNIT CELL
094 C
095      SEFT(J)=(FFORB+FFSPIN)*4.
096      DSEF(J,1)=(FFSPIN/B(1))*4.
097      DSEF(J,2)=FFORB/B(2)*4.
098 90     CONTINUE
099      RETURN
100      END
```


LITERATURVERZEICHNIS

- Alameida J., Givord D., Lemaire R.,
Lu Q., Palmer S.B., Tasset F. zur Veröffentlichung eingereicht
- Appel H. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology.
Landolt-Börnstein, New Series, Group I:
Nuclear Physics and Technology, Vol. 3,
Herausgeber: H. Schopper, Springer Verlag
Berlin, 1968
- Atzmony U., Dariel M.P. Phys. Rev. B13, 4006 (1976)
- Bacon G.E. Neutron Diffraction, Monographs on the
Physics and Chemistry of Materials,
Clarendon Press, Oxford 1975
- Bak P. J. Phys. C 7, 4097 (1974)
- Barbara B., Rossignol M.F.,
Boucherle J.X. Phys. Lett. 55A, 321 (1975)
- Bargouth M.O., Will G. J. de Physique 32, C1-675 (1971)
- Becker P., Coppens P. Acta Crystallogr. A30, 129 (1974)
- Belorizky E., Berthier Y.,
Devine R.A.B., Levy P.M., Niez J.J. J. de Physique 40, C5-173 (1979)
- Belorizky E., Niez J.J.,
Boucherle J.X., Schweizer J.,
Levy P.M. J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 303 (1980)
- Blume M., Freeman A.J., Watson R.E. J. Chem. Phys. 37, 1245 (1962)
- Bonnet M. Dissertation, Universität Grenoble, 1976
- Bonnet M., Delapalme A., Becker P.,
Fuess H. Acta Crystallogr. A32, 945 (1976)
- Boucherle J.X. Dissertation, Universität Grenoble, 1978
- Boucherle J.X., Givord D., Gregory A.R., J. Appl. Phys., (1982)
Schweizer J. zur Veröffentlichung angenommen
- Boucherle J.X., Quezel S., Schweizer J., Acta. Crystallogr. A35, 819 (1979)
Tcheou F.
- Brown P.J., Forsyth J.B. Brit. Appl. Phys. 15, 1529 (1964)
- Buschow K.H.J. Rep. Progr. Phys. 40, 1179 (1977)
- Campbell I.A. J. Phys. F2, L47 (1972)
- Campbell I.A., Brewer W.D.,
Flouquet J., Benoit A., Marsden B.W.,
Stone N.J. Solid State Commun. 15, 711 (1974)
- Clark A.E. siehe Gschneidner Vol. 2, S. 231
- Dankwort W., Ferch J. J. Phys. 267, 239 (1974)
- Darwin C.G. Phil. Mag. 43, 800 (1922)
- Dawydow A.S. Quantenmechanik, VEB
Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1967
- Desclaux J.P. private Mitteilung 1979
- Edmonds A.R. Angular Momentum in Quantum Mechanics.
Princeton University Press, 1960

- Freeman A.J., Desclaux J.P. J. Magn. Magn. Mat. 12, 11 (1979)
- Friedel J. The Physics of Metals. 1. Electrons
Herausgegeben von Ziman, 1971
- Fuess H. Modern Physics in Chemistry, Vol. 2
Herausgeber: Fluck E. und Goldanski V.I.
Academic Press, London 1979
- Fuess H., Givord D., Gregory A.R.,
Schweizer J. J. Appl. Phys. 50, 2000 (1979)
- Gennes de P.G. J. Phys. Radium 23, 510 (1962)
- Gignoux D., Givord D., Lemaire R.,
Lienard A., Rebouillat J.P. The Rare Earth in Modern Science and
Technology. Vol 2. Herausgeber: Rhyne J.
J. und Silber H.B., Plenum Press, G.J.
Mc Carthy, 1980
- Givord D., Gregory A.R., Schweizer J. J. Magn. Magn. Mat. 15-18, 293 (1980)
- Givord D., Lemaire R. I.E.E.E. Trans. Magn. Mag-10, 109 (1974)
- Givord D., Givord F., Gignoux D.,
Koehler W.C., Moon R.M. J. Phys. Chem. Solids 37, 567 (1976)
- Givord F. Dissertation, Universität Grenoble, 1976
- Gschneidner K.A., Eyring L. Handbook on Physics and Chemistry
of Rare Earths. Vol. 1-4, North-Holland
Publishing Comp., Amsterdam, 1979
- Halpern D., Johnson M.H. Phys. Rev. 55, 898 (1939)
- Handbook of Chemistry and Physics The Chemical Rubber Co., Cleveland
Ohio, 1972
- Herpin A. , Meriel M. J. de Physique 34, 423 (1973)
- Hukin D.A. A New Design of Cold Crucible and
its Application to the Growth of Rare
Earth Metal Single Crystals. Ref 24/71,
Clarendon Laboratory, University
Oxford, 1971
- Hutchings M.T. Solid State Phys. 16, 227 (1964)
- Judd B.R. Operator Techniques in Atomic Spectros-
copy. McGraw Hill, New York, 1963
- Kanamori J. Magnetism, Herausgeber Rado und Suhl,
Bd. I, 129 Academic Press, London 1963
- Kaprzyk S., Laar van B., Maniawski F. J. Magn. Magn. Mat. 23, 105 (1981)
- Kasaya T. Progr. Theor. Phys.(Kyoto) 16, 45 (1956)
- Kato N. Acta Crystallogr. A32, 453 (1976)
- Kirchmayr H.R., Poldy C.A. siehe Gschneidner Vol. 2, S. 55
- Kittel C. Einführung in die Festkörperphysik,
R. Oldenburg Verlag, München 1973
- Koon N.C., Williams C.M. J. Appl. Phys. 49, 1948 (1978)
- Koster G.F., Dimmock J.O.,
Wheeler R.G., Statz H. Properties of the 32 Point Groups.
M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts
1963
- Köster L. Neutron Physics. Springer Tracts in
Modern Physics. Herausgegeben von
G. Höhler, Vol. 80. Berlin, Springer
Verlag, 1977
- Laar van B., Maniawski F., Kaprzyk S.,
Dobrzynski L. J. Magn. Magn. Mat. 14, 94 (1979)

- Laar van B. private Mitteilung, 1980
- Lander G.H., Brun T.O. J. Chem. Phys. 53, 1387 (1970)
- Lavagna M. Dissertation, Universität Grenoble, 1979
- Lea K.R., Leask M.J.M., Wolf W.P. J. Phys. Chem. Solids 23, 1381 (1962)
- Lemaire R. Kobalt 33, 20 (1966)
- Levy P.M. Magnetic Oxides. Herausgegeben von D.J. Craig, John Wiley, New York, 1975
- Lovesey S.W., Rimmer D.E. Rep. Progr. Phys. 32, 395 (1969)
- Lu Q. Dissertation, Universität Grenoble, 1981
- Mackintosh A.R. Physics Today, June 1977
- Marshall L.W., Lovesey S.W. Theory of Thermal Neutron Scattering. Oxford University Press, London 1971
- McEwen K.A. siehe Gschneidner Vol. 1, S. 411
- Mook H.A. Phys. Rev. 148, 495 (1966)
- Moon R.M. Phys. Rev. 136, A195 (1964)
- Moon R.M. Intern. J. Magn. 1, 219 (1971)
- Moon R.M., Riste T., Koehler W.C. Phys. Rev. 181, 920 (1969)
- Moon R.M., Koehler W.C., Cable J.W., Child H.R. Phys. Rev. B5, 997 (1972)
- Nathans R., Shull C.G., Shirane G., Andresen A. J. Phys. Chem. Solids 10, 138 (1959)
- Néel L. J. Phys. Radium 5, 241 (1944)
- O'Keefe T.J., Roe G.J., James W.J. J. Less Comm. Metals 15, 357 (1968)
- Pearson W.B. Acta Crystallogr. B24, 7, (1968)
- Racah G. Phys. Rev. 62, 438 (1942)
- Reed T.B., Pollard E.R. J. Crystal Growth 2, 243 (1968)
- Renninger M. Z. Physik 106, 141 (1937)
- Rhyne J.J., Koon N.C. J. Appl. Phys. 49, 2133 (1978)
- Roe G.J., O'Keefe T.J. Met. Trans. 1, 2565 (1972)
- Rosen M., Klimker H., Atzmony U., Dariel M.P. J. Phys. Chem. Solids 37, 513 (1976)
- Rotenberg M., Bivins R., Metropolis N., Wooton J.K. The 3-j and 6-j Symbols. M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1959
- Ruderman M.A., Kittel C. Phys. Rev. 96, 99 (1954)
- Schmitt D. Dissertation, Universität Grenoble, 1979
- Schneider C.S., Shull C.G. Phys. Rev. B3, 830 (1971)
- Schweizer J., Boucherle J.X. private Mitteilung, 1977
- Schweizer J., Tasset F. J. de Physique F 10, 2799 (1980)
- Schwinger J., Teller E. Phys. Rev. 52, 286 (1937)
- Shull C.G., Yamada Y. J. Phys. Soc. Japan 17, BIII, 1 (1962)

- Sinha S.K. siehe Gschneidner Vol. 1, S. 489
- Skrabek E.A., Wallace W.E. J. Appl. Phys. 34, 1356 (1967)
- Slanicka M.I., Taylor K.N.R.,
Primavesi G.J. J. Phys. F1, 679 (1971)
- Smithells C.J. Metals Reference Book. Butterworth,
London, 4. Auflage 1976
- Stevens K.W.H. Proc. Phys. Soc. (London) A65, 209
(1952)
- Tasset F. private Mitteilung 1980 und eingereicht
bei: The Neutrons and its Applications,
Conference at Cambridge, 1982
- Trammel G.T. Phys. Rev. 92, 1387 (1953)
- Wallace W.E. Rare Earth Intermetallics. Academic
Press, New York, 1973
- Wallace W.E., Craig R.S., Roe V.U.S.,
Buferra R.A. 7th Conference of rare earth metals,
Moskau, 1972
- Watanabe H. Operator Methods in Ligand Field Theory,
Prentice Hall Inc., New York, 1966
- Watson R.E., Freeman A.J. Acta Crystallogr. 14, 27 (1961)
- Will O., Bargouth M.O. Phys. kondens. Materie 13, 137 (1971)
- Yosida K. Phys. Rev. 106, 893 (1957)
- Zachariasen W.H. Theory of X-ray Diffraction in Crystals.
John Wiley, New York, 1945
- Zachariasen W.H. Acta Crystallogr. 23, 558 (1967)

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand in den Instituten Laue-Langevin (ILL) in Grenoble und dem Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt. Ich danke den Direktoren des Instituts Laue-Langevin, Herrn Professor Dr. R. Mössbauer und Herrn Professor Dr. T. Springer, für das gewährte Doktorandenstipendium und den damit verbundenen Forschungsaufenthalt in Frankreich, der mir viele Kontakte zu Kollegen aus aller Welt ermöglichte. Herrn Prof. Dr. M. Korekawa danke ich für die freundliche Aufnahme in das Institut für Kristallographie und Mineralogie.

Die Anregung zu dieser Arbeit gaben die Herren Dr. J. Schweizer, ILL und Centre d'Etudes Nucleaires Grenoble (CENG), Herr Dr. D. Givord, Laboratoire Louis Neel im Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) Grenoble und Herr Professor Dr. H. Fueß aus dem Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt.

Ich danke den genannten Herren für die fruchtbare Zusammenarbeit, für viele und interessante Diskussionen und für zahlreiche Anregungen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. W. Martienssen danke ich für die effektive Durchsicht und für die Begutachtung dieser Arbeit.

Herrn Schweizer und Herrn Givord verdanke ich die guten Beziehungen zu den Arbeitsgruppen des Service Diffraction Neutronique im CENG und des Laboratoire Louis Neel im CNRS, in dem ich trotz anfänglicher Sprachschwierigkeiten immer hilfsbereite Kollegen fand, um anstehende Probleme zu lösen.

Herrn Dr. J.X. Boucherle (Diffraction Neutronique - CENG) danke ich für die gut dokumentierten Programme und die Unterstützung bei den ersten Gehversuchen am Rechner des ILL.

Im Kristalllabor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt konnte ich die neue Kristallzuchtanlage mit der Züchtung meiner Proben einweihen. Ich danke dem Leiter Herrn Dr. W. Assmus und allen seinen Mitarbeitern für die mir zur Verfügung gestellte Zeit und Hilfestellung.

Die Präparation der Proben erfolgte im Kristalllabor des CNRS unter der Leitung von Herrn Dr. Perrier de la Bathie. Ihm und allen seinen Mitarbeitern danke ich für die hilfreiche Unterstützung.

Allen Kollegen des Instituts für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt sowie den Kollegen im Institut Laue-Langevin, im Service Diffraction Neutronique des CENG, im Laboratoire Louis Neel des CNRS, die in vielen Gesprächen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich hiermit meinen Dank aussprechen.

Ich danke den Herren Dr. H. Angermüller und Dipl. Phys. R. Müller, die mit viel Ausdauer Korrektur gelesen haben.

Frau A. Haake führte die Zeichnungen und Fotoarbeiten aus, ihr sei hier herzlich für die Unterstützung gedankt. Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern des Service Calcul am ILL und des Hochschulrechenzentrums der Universität zu Frankfurt, sowie den Autoren des Textverarbeitungsprogramms RUNDEU, mit dem diese Arbeit ohne Verwendung von Tipp-Ex geschrieben wurde.

LEBENS LAUF

Am 31. Mai 1947 wurde ich als Sohn des Diplom Ingenieurs Helmut Gregory und der Lehrerin Helga Gregory, geborene Lehmann, in Bad Homburg v.d.H. geboren.

Zu Ostern 1953 erfolgte meine Einschulung in die Volksschule Süd von Oberursel. Von dort wechselte ich Ostern 1957 auf das Gymnasium Oberursel über. Nach einem einjährigen Aufenthalt im Landschulheim Burg Nordeck (1960/61), ging ich in die Kaiserin Friedrich Schule zu Bad Homburg, an der ich im Herbst 1966 das Abitur im naturwissenschaftlichen Zweig ablegte.

Im Wintersemester 1967 begann ich das Studium der Physik an der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt und legte dort im Juni 1970 die Vordiplomprüfung ab. Ich begann dann meine Diplomarbeit im Kristallabor des Physikalischen Instituts unter der Leitung von Professor Dr. W. Martienssen. Thema der Arbeit war:

Züchtung hochschmelzender Oxide durch Laserzonenschmelzen in einem Strahlungsreflektor.

Im Juli 1973 bestand ich die Diplomhauptprüfung. Anschliessend war ich bis April 1976 als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut angestellt. Von April 1976 bis April 1981 hatte ich ein Doktorandenstipendium des Instituts Laue-Langevin in Grenoble (Frankreich).

Von Mai bis August 1981 war ich wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Universität Frankfurt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Bundke, Daenzer, Drechsel, Fischer, Franz, Fueß, Gerhardt, Granzer, Greiner, Haase, Hoenig, Huber, Koethe, Kummer, Martienssen, Mohler, Moisar, Mrowka, Neubauer, Queisser, Treusch, Ulbrich, Waldschmitt.

